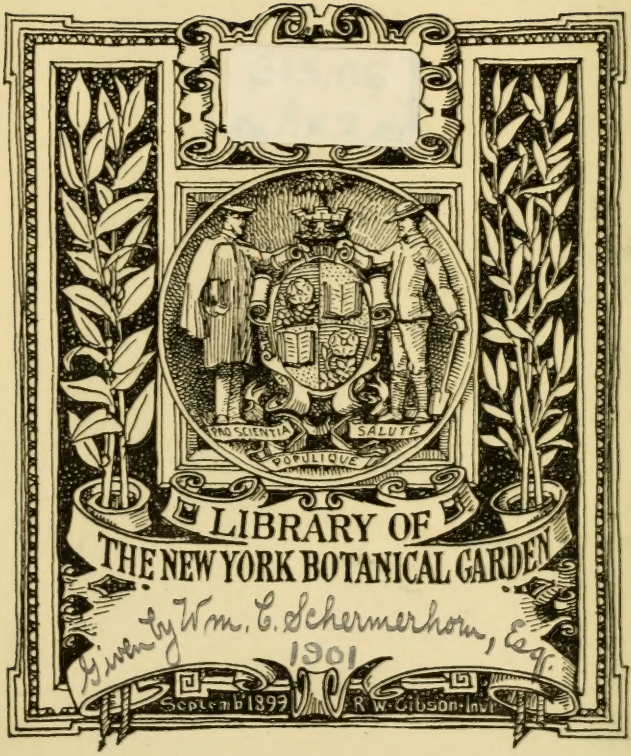

PRO SCIENTIA
SALUTE
POPULIQUE
LIBRARY OF
THE NEW YORK BOTANICAL GARDEN
Given by Wm. C. Schermerhorn, Esq.
1901
September 1899
R. W. Gibson, Inv.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts,**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. Greiss in Berlin.

LIBRARY
NEW YORK
BOTANICAL
GARDEN

Band 228.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
Berlin 1890.

XA
R4682
Bd, 228

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts,**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. Greiss in Berlin.

Band 228, Heft 1.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1890.

Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

INHALT.

Seite

C. H. Keutgen, Über die Einwirkung von Schwefel auf Glycerin . 1
(Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Naumann zu Giefsen.)

O. Hesse, Notiz über Papaver Rhöas 7

P. C. Plugge, Salpetrige Säure haltiges Quecksilbernitrat als Reagens auf aromatische Körper mit einer Gruppe OH am Benzolkern . . 9

E. F. R. Woy, Über das ätherische Öl der Massoyrinde 22
(Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.)

Diese Zeitschrift erscheint, in der Regel monatlich einmal, in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. — Ladenpreis für den Jahrgang ℳ 12,—.

Alle Beiträge für das „Archiv“ sind an die Archiv-Redaction Herrn Prof. Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Herrn Prof. Dr. H. Beckurts in Braunschweig, alle die Inserate u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstrafse No. 3/4, einzusenden.

Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. **Beilage-Gebühr** für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv“ entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Johnson & Johnson's New York **Kautchouc-Pflaster.**
Johnson & Johnson's **Dermatologische Pflaster.**
Johnson & Johnson's **Capsicin-Pflaster** 1 Diz. M. 4,—.
Johnson & Johnson's **Touristen-Pflaster** 10 R. M. 2,50.
Johnson & Johnson's General-Depot: Kahnemann & Co., Hamburg.

Bach & Riedel,
BERLIN S., Alexandrinenstr. 57.
Emailleschmelzerei u. Schriftmalerei.
FABRIK und LAGER
pharmaceut., chemischer, physikalischer Apparate, Geräthschaften u. Gefässe.
Vollständige Einrichtungen für Apotheken u. Laboratorien.
Ergänzung einzelner Standgefässe nach Muster. [3a]
Medicinglas in sauberer Arbeit.
Reelle Bedienung. — Solide Preise.

An die Herren Leser!

Mit dem 1. Januar 1890 hat Herr Professor Dr. **E. Reichardt** in Jena seine langjährige, überaus verdienstvolle Thätigkeit als Redacteur des „Archivs der Pharmacie“ eingestellt. Die Unterzeichneten haben sich daher auf besonderen Wunsch des Vorstandes des Deutschen Apotheker-Vereins bereit finden lassen, die Redaction dieser Zeitschrift von gedachtem Zeitpunkte an zu übernehmen, um dieselbe, wenn auch in etwas veränderter Gestalt, weiterzuführen. Letztere Änderung wurde einesteils durch den Umstand bedingt, dass neben dem „Archiv der Pharmacie“ jetzt auch die „Apotheker-Zeitung“ als Organ des Deutschen Apotheker-Vereins erscheint, anderenteils aber auch dadurch veranlasst, dass eine Reihe angesehener Fachgenossen wiederholt den Wunsch aussprach, es möge das „Archiv der Pharmacie“ zu einer Sammlung nur wissenschaftlicher Originalarbeiten umgestaltet werden. Jener veränderten Sachlage und diesen berechtigten Wünschen Rechnung tragend, soll das „Archiv der Pharmacie“ in Zukunft **nur wissenschaftliche Originalarbeiten,** besonders aus dem Gebiete der pharmaceutischen und angewandten Chemie sowie verwandter Disciplinen, mit Einschluss der Pharmakognosie, publizieren, wogegen die bisher als Anhang veröffentlichten Referate in erweiterter Gestalt als Beilage der

„Apotheker-Zeitung“ erscheinen werden. In gleicher Weise sollen künftig dort die Bücherrecensionen und die kleineren, mehr der pharmaceutischen Praxis entstammenden Originalarbeiten zum Abdruck gelangen, um hierdurch deren **rasche Publikation** in wünschenswerter Weise zu ermöglichen.

Der Umfang des „Archivs der Pharmacie“ wird, soweit es sich um die Originalarbeiten handelt, in Zukunft voraussichtlich mindestens der gleiche sein wie bisher, jedoch sollen die einzelnen Hefte, entsprechend der früheren Praxis, gewöhnlich nur monatlich zur Ausgabe gelangen.

Geleitet von dem Wunsche, das „Archiv der Pharmacie“ so zu gestalten, dass es sich in Form und Inhalt anderen wissenschaftlichen Organen würdig zur Seite stellen kann, richten wir an die Herren Fachgenossen die ganz ergebene Bitte, uns in diesen Bestrebungen geneigtest unterstützen und unserer Thätigkeit ein freundliches Wohlwollen entgegenbringen zu wollen.

E. Schmidt,
Marburg.

H. Beckurts,
Braunschweig.

ARCHIV DER PHARMACIE.

28. Band, 1. Heft.

Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Naumann zu Gieſsen.

Über die Einwirkung von Schwefel auf Glycerin.

Von C. H. Keutgen.

(Eingegangen den 15. XI. 1889.)

Wird Schwefel mit Glycerin erhitzt, so schmilzt bei 120° der Schwefel, bei 290 bis 300° tritt eine Einwirkung ein. Unter teilweiser Verkohlung und heftigem Aufschäumen entwickeln sich in reichlicher Menge Gase. Es ist ratsam, eine eiserne Retorte zu benutzen, da in Folge der heftigen Reaktion und der Verkohlung die Glasgefäfse leicht springen. Die sich entwickelnden Gase bestehen aus:

Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd und Äthylen.

Das Äthylen wurde nachgewiesen, indem ich die Gase, behufs Entfernung von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd, durch eine Lösung von Bleiacetat und durch Kalilauge führte und dann durch abgekühltes Brom. Es entstand so Äthylenbromid, welches ich durch den Siedepunkt 131° und durch Brombestimmung nach Zersetzung durch glühenden Ätzkalk näher erkannte.

0,314 g Äthylenbromid gaben 0,628 g Silberbromid oder 0,2672 g Brom.

Gefunden:	Berechnet für $C_2H_4Br_2$:
Brom 85,07 Proz.	85,1 Proz.

Während bei obiger Reaktion die Gase entweichen, destillieren zu gleicher Zeit folgende Körper über: unzersetztes Glycerin, Wasser und Schwefel, sowie eine dicke, ölige, zähe Flüssigkeit, die sich mit dem Schwefel auf dem Boden der Vorlage ansammelt. Da bei der

Reaktion eine bedeutende Hitze entwickelt wird, setzte ich auf die Vorlage einen Rückflufskühler, damit sich nicht das Allylmercaptan, welches sich, wie sogleich weiter ausgeführt werden wird, bei der Reaktion bildet, verflüchtige. Das gesamte in der Vorlage angesammelte Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther sodann, nachdem das braune Öl sich in ihm gelöst hatte, von dem Schwefel, dem Wasser und dem Glycerin mittels eines Scheidetrichters getrennt. Nachdem aller Äther auf dem Wasserbade abgedampft war, ging beim Destillieren unter Luftabschlufs, damit der Rückstand sich nicht unter Verharzung zersetzte, zwischen 80° bis 95° ein ätherisches, stechend riechendes Öl über, das sich nach mehrfacher Fraktionierung als das bei 90° siedende Allylmercaptan[1] erwies. Der Schwefelgehalt wurde nach der Carius'schen Methode bestimmt.

0,3121 g Allylmercaptan gaben 0,959 g Baryumsulfat oder 0,136 g Schwefel.

Gefunden:	Berechnet für $C_3H_5(SH)$:
Schwefel 43,57 Proz.	43,24 Proz.

Ist aller Äther und das Allylmercaptan vollständig abdestilliert, so krystallisiert, nach dem Erkalten, aus dem Rückstande ein Gemenge von Schwefel und rötlich-braunen Krystallen aus. Um den Schwefel zu entfernen und den Körper rein zu erhalten, wurde folgendes Verfahren angewandt: Das Krystallgemenge wurde sorgfältig mit Filtrierpapier getrocknet, um soweit als möglich jede anhaftende Flüssigkeit zu beseitigen. Darauf wurden die Krystalle mit kaltem Alkohol von 90 Proz. behandelt, bis der braunrote Körper gelöst war, der Alkohol abgedampft, und diese Operation so lange wiederholt, bis beim Erkalten kein Schwefel mehr ausgeschieden wurde. Ein anderes zweckmäfsigeres Verfahren ist folgendes: Man löst das Krystallgemenge in möglichst wenig siedendem Alkohol, wobei auch Schwefel in Lösung geht, filtriert, läfst erkalten, damit sich der Schwefel ausscheide, fällt aus der abfiltrierten Lösung den Körper mit Wasser aus und krystallisiert ihn schliefslich nochmals aus Alkohol um. Man thut wohl, die Krystalle sofort nach ihrem Ausscheiden zwischen Filtrierpapier zu trocknen, da dieselben sonst sehr leicht verharzen.

---

[1] Cahours u. Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharm. 102, p. 292.

Die Analysen lieferten folgende Ergebnisse:

	I.	II.	III.	Im Mittel:
Schwefel	70,1 Proz.	70,04 Proz.	69,81 Proz.	69,98 Proz.
Kohlenstoff	26,51 „	26,12 „	26,01 „	26,21 „
Wasserstoff	3,59 „	3,60 „	3,61 „	3,60 „

Diesen Resultaten entspricht die Formel $C_3H_5S_3$. Es war nun die Frage, ob dieser Körper eine Allylverbindung sei etwa von der Struktur

$$H_2C : CH.CH_2.S.S.S.S.S.S.CH_2.CH : CH_2$$

oder aber ob er eine Gycerylverbindung sei von der Struktur

$$\begin{array}{l} CH_2—S—S—CH_2 \\ \quad | \qquad\quad | \\ CH—S—S—CH \\ \quad | \qquad\quad | \\ CH_2—S—S—CH_2 \end{array}$$

Dafs der fragliche Körper $C_3H_5S_3$ eine Allylverbindung ist, bewies ich dadurch, dafs durch die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande (Zinn und Salzsäure) Allylsulfid $(C_3H_5)_2S$[1] und in geringer Menge Allylmercaptan gebildet werden, unter gleichzeitigem Entweichen von Schwefelwasserstoff.

Bei der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande (Zinn und Salzsäure) bilden die beiden entstehenden Verbindungen, Allylmercaptan und Allylsulfid, mit dem Zinnchlorür einen Niederschlag, wahrscheinlich Verbindungen, welche den Platinverbindungen der Thioalkohole und Thioäther analog sind. Aus diesen Verbindungen fällte ich das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus und destillierte das Allylmercaptan und das Allylsulfid mit Wasserdampf über. Durch wiederholte fraktionierte Destillation wurden beide getrennt und der Siedepunkt des Sulfides bei 140°, der des Mercaptans bei 90° gefunden. Ferner wurde der Schwefelgehalt nach der Carius'schen Methode bestimmt:

I. Allylmercaptan:

0,4592 g $C_3H_5(SH)$ gaben 1,4445 g Baryumsulfat oder 0,1983 g Schwefel.

Gefunden:	Berechnet für $C_3H_5(SH)$:
Schwefel 43,24 Proz.	43,18 Proz.

[1] Cahours u. Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharm. 102, p. 291.

II. Allylsulfid:

0,3214 g $(C_3H_5)_2S$ gaben 0,6564 g Baryumsulfat oder 0,0901 g Schwefel.

Gefunden:	Berechnet für $(C_3H_5)_2S$:
Schwefel 28,13 Proz.	28,07 Proz.

Enthielte der fragliche Körper das Radikal Glyceryl $CH_2.CH.CH_2$, so würde bei der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande die Bildung von Glycerylsulfhydraten[1] zu erwarten gewesen sein.

Ein fernerer Beweis, dafs der Körper eine Allylverbindung ist, wurde dadurch erbracht, dafs durch die Behandlung mit Salpetersäure aus demselben ein Körper gebildet wurde, welcher der Formel $(C_3H_5)_2SO$ entspricht, und der unter der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande (Zink und Schwefelsäure) Allylsulfid $(C_3H_5)_2S$ gab, ebenso wie aus allen Alkylsulfoxyden bei der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande die entsprechenden Alkylsulfide gebildet werden.[2]

Zur Oxydation des Diallylhexasulfides wurde dasselbe in einen gut gekühlten, mit einem Rückflufskühler versehenen Kolben gebracht und mit langsam, tropfenweise zufliefsender Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,2 behandelt. Gebraucht man konzentriertere Salpetersäure und wird nicht stark gekühlt, so werden Oxalsäure und Schwefelsäure gebildet. Es trat eine heftige Reaktion ein, unter Entwickelung roter Dämpfe, während zugleich Schwefel ausgeschieden wurde. Gegen Ende der Reaktion wurde auf dem Wasserbade erhitzt, bis keine roten Dämpfe mehr aufstiegen. Hierauf löste ich den Inhalt des Kolbens in heifsem Wasser und neutralisierte die Salpetersäure und die Schwefelsäure, von denen letztere durch die Einwirkung der Salpetersäure auf den ausgeschiedenen Schwefel entstanden war, mit Baryumcarbonat, filtrierte heifs und dampfte auf dem Wasserbade bis zur Trockne ab. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol aufgenommen, die Lösung von dem ungelösten Baryumnitrat abfiltriert und der Alkohol abgedampft. So wurde eine dicke, syrupartige Flüssigkeit erhalten, welche sich durch Analyse als Allylsulfoxyd erwies:

---

[1] Carius, Annalen d. Chemie u. Pharm. 124, p. 221. u. Annalen d. Chemie u. Pharm. 122, p. 71.

[2] Saytzeff, Annalen d. Chemie u. Pharm. 143, p. 50.

Gefunden:	I.	II.	Berechnet für $(C_3H_5)_2SO$
Kohlenstoff	55,29 Proz.	55,18 Proz.	55,38 Proz.
Wasserstoff	7,80 „	7,82 „	7,69 „
Schwefel	24,58 „	24,75 „	24,61 „
Sauerstoff	—	—	12,32 „

Das Allylsulfoxyd ist eine gelbe, dicke, syrupartige Flüssigkeit, die sich an der Luft allmählich braun färbt, unter 0° zu einer amorphen Masse erstarrt und in Alkohol und heifsem Wasser löslich ist. Das Allylsulfoxyd ist nicht unzersetzt flüchtig. Bei der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande auf dasselbe wurde Allylsulfid gebildet.

Durch vorbeschriebene Umsetzungen dürfte demnach nachgewiesen sein, dafs der fragliche braunrote Körper ein Diallylhexasulfid ist.

Das Diallylhexasulfid schmilzt bei 75,5° und fängt bei 180° an sich zu verflüchtigen, jedoch nicht ohne teilweise Zersetzung. Es ist sehr leicht löslich in Äther, weniger in Alkohol und nur spurenweise in Wasser. Aus den Lösungen in Alkohol und Äther wird es durch Wasser als gelber Niederschlag gefällt. Das Diallylhexasulfid bildet rötlich-braune rhombische Prismen, die sich an der Luft allmählich dunkler färben. Es besitzt einen durchdringenden, widerlichen Geruch.

Körper, die fast denselben Prozentgehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel haben wie das Diallylhexasulfid, wurden schon von Girard, Hofmann, Husemann und Cahours erhalten. Es sind dies das Trimethylensulfid $C_3H_6S_3 = (CH_2S)_3$,[1] der Dimethylester der Trithiokohlensäure $C_3H_6S_3 = CS_3(CH_3)_2$,[2] und der Äthylenester der Trithiokohlensäure $C_3H_4S_3 = CS_3(C_2H_4)$.[3]

Das Trimethylensulfid ist ein in quadratischen Prismen krystallisierender Körper, unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Alkohol und Äther. In Salzsäure löst es sich beim Erhitzen in beträchtlicher Menge und wird beim Erkalten wieder ausgeschieden. Das Diallylhexasulfid ist in Salzsäure unlöslich, wird dagegen nach längerem Kochen unter Schwefelausscheidung zersetzt. Das Trimethylensulfid schmilzt über 200°.

---

[1] Girard, Annalen d. Chemie u. Pharm. 100, p. 306; Hofmann, Ber. d. d. chem. Ges. 1, p. 176; Husemann, Annalen d. Chemie u. Pharm. 126, p. 294.

[2] Cahours, Berz. Jahresber. 27, p. 548.

[3] Husemann, Annalen d. Chemie u. Pharm. 123, p. 83.

Der Trithiokohlensäuredimethylester $CS_3(CH_3)_2$ ist eine Flüssigkeit, die bei 204 bis 205° siedet.

Der Trithiokohlensäureäthylenester $CS_3(C_2H_4)$ krystallisiert in grossen goldgelben rhombischen Prismen, die bei 39,5° schmelzen. Er ist in Wasser unlöslich.

Sonach sind diese Verbindungen von dem erhaltenen und untersuchten Diallylhexasulfid völlig verschieden.

Die alkoholische Lösung des Diallylhexasulfides gab mit einer alkoholischen Quecksilberchloridlösung einen amorphen gelben Niederschlag von $(C_3H_5)_2S_6(HgCl_2)_2$. Den Chlorgehalt bestimmte ich, indem ich den Niederschlag mit Salpetersäure im geschlossenen Rohr erhitzte, mit Silbernitrat ausfällte und als Chlorsilber abwog.

0,3512 g der Verbindung gaben 0,2465 g Chlorsilber oder 17,29 Proz. Chlor, während sich für $(C_3H_5)_2S_6(HgCl_2)_2$ 17,40 Proz. Chlor berechnen.

Mit alkoholischer Platinchloridlösung gab das Diallylhexasulfid einen rötlichen Niederschlag von $(C_3H_5)_2S_6PtCl_4$. Das Chlor bestimmte ich wie oben.

0,3122 g der Verbindung gaben 0,3153 g Chlorsilber oder 25,03 Proz Chlor, während sich für $(C_3H_5)_2S_6PtCl_4$ 24,89 Proz. Chlor berechnen.

Das Platin wurde durch Glühen der abgewogenen Substanz und Wägen des Rückstandes bestimmt.

0,4104 g der Verbindung gaben 0,1395 g Platin oder 33,92 Proz., während sich für $(C_3H_5)_2S_6PtCl_4$ 34,11 Proz. Platin berechnen.

Das Quecksilber- und das Platindoppelsalz sind amorphe Körper, in Äther und Wasser unlöslich, nur spärlich löslich in Alkohol.

Der nach dem Abdestillieren des Äthers und des Allylmercaptans erhaltene Rückstand bildet nach dem Auskrystallisieren des Diallyls hexasulfides eine dicke, zähe Flüssigkeit, welche sich beim Erhitzen über 110° unter lebhaftem Aufschäumen, Verkohlung und Entwickelung von Schwefelwasserstoff bei raschem Steigen der Temperatur zersetzt, selbst beim Erhitzen im luftleeren Raum. Beim Behandeln mit Salpetersäure liefert der Rückstand Oxalsäure und Schwefelsäure.

Bezüglich der Einwirkung des Schwefels auf Glycerin seien noch folgende Beobachtungen mitgeteilt: Beim Erhitzen eines Gemenges von Schwefel und Glycerin in geschlossenen Röhren auf 200° war nach dreifsig Stunden keine Reaktion eingetreten. Desgleichen trat beim

Erhitzen auf 285° keine Einwirkung ein. Erst als bis auf 285 bis 300° erhitzt wurde, trat dieselbe Reaktion ein wie bei Luftzutritt. Reines Glycerin konnte im geschlossenen Rohre bis über 360° erhitzt werden, ohne dafs irgend welche Zersetzung bemerklich wurde.

Die zahlreichen, bei der Einwirkung des Schwefels auf Glycerin entstehenden Produkte — Wasser, Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd, Äthylen, Allylhydrosulfid und Diallylhexasulfid — lassen eine glatte Umsetzungsgleichung nicht zu, sondern beweisen, dafs die Vorgänge bei der Einwirkung von Schwefel auf Glycerin sehr verwickelter Natur sind. Die nach Beginn der Einwirkung eintretende Temperaturerhöhung ist so stark, dafs die hierdurch entstehenden Zersetzungsprodukte des Glycerins sich wohl ebenfalls der Einwirkung des Schwefels darbieten möchten.

Notiz über Papaver Rhöas.

Von O. Hesse.

(Eingegangen den 7. XII. 1889.)

Vor einiger Zeit berichtete E. Dieterich[1] in seinen Annalen über den Morphingehalt der Flores Rhöados und will denselben in dem wässerigen und weingeistigen Extrakt, welches Dieterich aus diesen Mohnblumenblättern darstellte, zu 0,7 resp. 0,17 Proz. bestimmt haben. Die Abscheidung dieses für Morphin gehaltenen Alkaloids bewerkstelligte Dieterich in der Weise, dafs er 5 g des fraglichen Extraktes nach dem Verdünnen mit Wasser mit 3 ccm Ammoniak mischte und, da sich kein „Narkotin“ abschied, sofort mit 10,0 Essigäther schüttelte. Nach 48 Stunden wurden die Krystalle, welche sich inzwischen abgeschieden hatten, gesammelt; ausserdem konnten noch kleine Mengen „Morphin“ aus dem basischen Filtrat mittels Chloroform erhalten werden.

Früher begegnete man allerdings vielfach der Annahme, dafs fragliche Blumenblätter Morphin enthielten. Wenn ich mich jedoch recht erinnere, so war es Atkinson, welcher im vorigen Decennium dieser Annahme in einer der Sitzungen der brittischen pharmaceutischen Gesell-

---

[1] Pharm. Zeit. f. Russland 27, p. 269.

schaft ganz entschieden entgegentrat. Da mittlerweile Selmi[1] gefunden haben wollte, dafs die unreifen Fruchtkapseln des Papaver Rhöas ein Alkaloid enthielten, welches grosse Ähnlichkeit mit Morphin habe, so konnte im vorliegenden Falle wohl eine Verwechselung mit diesem Alkaloid vorliegen; es war daher obige Mitteilung Dieterich's für mich um so bemerkenswerter, als ich früher[2] in allen Teilen dieses Mohns, also auch in den betreffenden Petalen, zwar ein besonderes Alkaloid, das Rhöadin, fand, jedoch kein Morphin, noch ein ihm ähnliches Alkaloid. Allerdings beschränkte sich dieser Nachweis in den betreffenden Blumenblättern nur auf die Farbenreaktion, welche die saure Lösung des Alkaloids beim Kochen zeigte, und die Unlöslichkeit desselben in verdünnter Natronlauge. Da damals jedoch sehr kleine Mengen frischer Blumenblätter in Arbeit genommen und diese aufserdem nach einem anderen Verfahren untersucht wurden, so glaubte ich den Versuch in etwas grösserem Mafsstabe und in der von Dieterich beschriebenen Weise wiederholen zu sollen.

In Anwendung kamen jetzt gegen 300 g frisch gesammelter Mohnblumenblätter. Dieselben wurden zerquetscht, der Saft gut abgepreſst, der Rückstand mit etwas Wasser angerührt, nochmals abgepreſst und die Lösung bei gelinder Wärme zum dünnen Extrakt abgedampft. Das mit Wasser verdünnte Extrakt wurde dann mit der verlangten Menge Salmiakgeist vermischt und da keine sichtbare Trübung eintrat, sofort mit Essigäther ausgeschüttelt. Bald schieden sich einige glänzende Krystalle ab, die nach 48 Stunden gesammelt wurden. Ihre Menge betrug nur wenige Milligramme. Bei einer Wiederholung des Versuchs wurde dasselbe Resultat erhalten, dagegen gab 1 kg älterer getrockneter *Flores Rhöados* fast gar kein Alkaloid.

Was nun diese Krystalle betrifft, die also nach Dieterich Morphin sein würden, womit sie allerdings bezüglich der Form einige Ähnlichkeit hatten, so lösten sich dieselben nicht in verdünnter Natronlauge und waren demnach kein Morphin. In verdünnter Schwefelsäure lösten sich dieselben leicht. Diese Lösung gab sowohl mit Ammoniak wie mit überschüssiger Natronlauge einen flockigen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag. Beim Kochen färbte sich die Lösung rot, wenn auch bei weitem nicht so intensiv wie eine gleiche von Rhöadin. Immerhin

---

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 9, p. 196.
[2] Liebig's Annalen 140, p. 146; 185, p. 329.

besagt diese Reaktion, dafs die Krystalle etwas Rhöadin enthielten. Ob dieselben in der Hauptsache Rhöagenin waren oder, was wahrscheinlich, ein neues Alkaloid, konnte wegen Mangel an Material zunächst nicht entschieden werden; auf diesen Punkt gedenke ich später zurückzukommen, nachdem wieder frische Mohnblumenblätter zur Verfügung sein werden.

Ebensowenig wie die Ausschüttelung mit Essigäther liefs auch die mit Chloroform einen Gehalt des fraglichen Extraktes an Morphin erkennen, so dafs damit das Vorkommen dieses Alkaloids in den Blumenblättern des Papaver Rhöas abermals in Abrede zu stellen ist.

Salpetrige Säure haltiges Quecksilbernitrat als Reagens auf aromatische Körper mit einer Gruppe OH am Benzolkern.

Von Dr. P. C. Plugge, Professor in Groningen.

(Eingegangen den 11. XI. 1889.)

Bei meiner Untersuchung der antiseptischen Wirkung der Carbolsäure, im Jahre 1871, bemerkte ich u. a. auch, dafs verdünnte Lösungen dieses Stoffes bei Erwärmung mit einer salpetrige Säure haltigen Quecksilbernitratlösung sich intensiv violet-rot färben. Bei der Beschreibung dieser Erscheinung als Reaktion auf Carbolsäure[1] habe ich schon erwähnt, dafs die Quecksilbernitratlösung salpetrige Säure in sehr geringer Quantität enthalten mufs. Später habe ich das Faktum, dafs eine vollkommen reine Quecksilbernitratlösung die Phenollösung, selbst bei langem Kochen, vollkommen farblos läfst, angewandt zur Auffindung der salpetrigen Säure im Trinkwasser und in anderen verdünnten Lösungen.[2]

Was das Quecksilbernitrat betrifft, so machte ich schon gleich in meiner ersten Mitteilung darauf aufmerksam, dafs darunter Merkuro- oder Merkurinitrat verstanden werden kann. Auch mit der Mischung

[1] Plugge, Eine neue Reaktion auf Carbolsäure. Fres. Zeitschr. XI (1872), p. 173.

[2] Plugge, Zum Nachweis und zur Bestimmung der salpetrigen Säure u. s. w. Fres. Zeitschrift XIV (1875), p. 130.

dieser Salze (sog. Millon's Reagens) wurde damals schon experimentiert, wiewohl dies unerwähnt blieb, indem es meines Erachtens selbstverständlich war, dafs die Mischung dieser beiden Salze eine Reaktion lieferte, die mit jedem dieser Bestandteile erzielt werden konnte.

Faktisch ist also die Rotfärbung des Phenols durch salpetrige Säure haltiges Quecksilbernitrat, sowohl für Merkuri- und Merkuronitrat, als auch für die Mischung dieser Salze, d. h. für Millon's Reagens, zuerst von mir nachgewiesen. Dennoch wird diese Reaktion mit Unrecht nicht selten anderen zugeschrieben. Ich fand sie erwähnt als Reaktion von Dragendorff, Reaktion von Fresenius,[1] Reaktion von Almén,[2] Reaktion von Millon u. s. w.

Die Wahrheit ist, dafs Dragendorff und Fresenius niemals etwas über diesen Gegenstand publiziert haben, dafs Almén — unter mehreren anderen Phenolreaktionen — auch die Empfindlichkeit derselben mit dem Quecksilberreagens noch einmal untersucht hat, und endlich dafs Millon das nach ihm genannte Reagens niemals als Reagens auf Phenol, sondern nur als Reagens auf Eiweifs und einige Albuminoïdstoffe benutzt hat.

Bei der Bedeutung, welche die Quecksilberflüssigkeit jetzt zur Ermittelung einer an den Benzolkern gelagerten Hydroxylgruppe hat und in Rücksicht auf die weniger genauen historischen Mitteilungen von Krasser,[3] Nickel[4] u. A. möchte ich eine kurze geschichtliche Darlegung des Gebrauchs einer salpetrige Säure haltigen Quecksilbernitratlösung als Reagens der Beschreibung meiner fortgesetzten Untersuchungen vorausschicken. Die hierbei angegebene Litteratur wird die Untersuchung der Richtigkeit meiner Angaben erleichtern.

E. Millon hat die nach ihm benannte Flüssigkeit im Jahre 1849 veröffentlicht als ein Reagens auf Eiweifs. Er beschreibt ihre Bereitung folgenderweise:[5]

[1] Schneider's Verzeichnis u. s. w. Pharm. Centralb. 1885 No. 35 und Wilder's List of Tests, New-York 1888.

[2] Falck's Lehrb. d. Pr. Toxikologie 1880, p. 209, und Beilstein's Organ. Chemie.

[3] Fridolin Krasser, Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wiss. zu Wien XCIII 1. (1886), p. 127.

[4] Nickel, Die Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen. Inaug. Dissert. 1888, p. 7.

[5] E. Millon, Sur un réactif propre aux composés protéiques. Comp. Rend. XXVIII (1849), p. 40.

„On prépare la liqueur nitromercurique en versant sur le métal pur un poids égal d'acide nitrique à $4^1/_2$ équivalents. La réaction s'établit vivement à froid: lorsqu'elle s'est ralentie on échauffe très-doucement jusqu'à dissolution complète du métal: à ce point on s'arrête, et l'on ajoute 2 volumes d'eau pour 1 volume de solution mercurielle. On décante après quelques heures la partie liquide qui surnage un mélange cristallin de nitrate et de nitrite mercureux." Weiter sagt er: „Il est à remarquer que le réactif ne réside ni dans le nitrate mercureux, ni dans le nitrate mercurique, ni même dans leur mélange. Il faut qu'à la solution qui renferme ces deux sels on ajoute de l'acide nitreux: jusque là on n'obtient aucune coloration. Le nitrate mercurique pur, saturé ensuite d'acide nitreux, réagit sensiblement, mais moins bien que le mélange des sels mercurique et mercureux saturés du même acide nitreux. Aussi la méthode la plus simple pour préparer cette liquide consiste-t-elle à traiter le mercure par l'acide nitrique suivant les indications précédentes."

Vier Jahre später (1853) theilte R. Hoffmann mit:[1] „dafs das Tyrosin durch salpetersaures Quecksilberoxyd in der Siedhitze in roten Flocken gefällt wird, indem die überstehende, ganz klare Flüssigkeit eine intensive dunkel rosenrote Färbung annimmt."

Diese Angabe wurde 1860 von Städeler bestätigt; er schreibt:[2] „Kocht man eine mit salpetersaurem Quecksilberoxyd vermischte Lösung von Tyrosin, so färbt sie sich, wie schon R. Hoffmann beobachtet hat, rot und nach kurzer Zeit entsteht ein tief braunroter Niederschlag, dessen Farbstoff identisch zu sein scheint mit dem, welcher durch Einwirkung von Salpetersäure auf Tyrosin entsteht."

Sowohl Städeler als Hoffmann hat übersehen, dafs die Anwesenheit der salpetrigen Säure zur Reaktion nötig ist. Hierauf hat zuerst, im Jahre 1860, Lothar Meyer[3] die Aufmerksamkeit gelenkt und zwar mit nachstehenden Worten: „Ich finde dagegen, dafs Tyrosin mit einer nach Städeler's Vorschrift aus reiner Salpetersäure und überschüssigem Quecksilberoxyd bereiteten Lösung jenes Salzes einen gelblich-weifsen voluminösen Niederschlag gibt, der auch durch andauerndes Kochen seine Farbe nicht ändert. Dieser Niederschlag wird aber sofort dunkelkirschrot auf Zusatz einer ganz aufserordentlich geringen Menge roter rauchender Salpetersäure, oder einer verdünnten, mit Salpetersäure schwach angesäuerten Lösung von salpetrigsaurem Kali."

Von Kühne und Rudneff wurde alsdann (1865) darauf hingewiesen, dafs auch zur Millon'schen Eiweifsreaktion das Merkurosalz überflüssig

---

[1] R. Hoffmann. Reaktion auf Leucin und Tyrosin. Annalen d. Chemie u. Pharm. XI (1853), p. 123.

[2] Städeler, Über das Tyrosin. Annalen d. Chemie u. Pharm. XL (1860) p. 37.

[3] Lothar Meyer. Über die Hoffmann'sche Reaktion auf Tyrosin. Annalen d. Chemie u. Pharm. LVI (1864), p. 156.

ist, indem man hierzu das nämliche Reagens anwenden kann als zur Hoffmann'schen Tyrosinreaktion. Auch hier lasse ich die Worte dieser Untersucher unverändert folgen, sie schrieben:[1]

„Wir bemerken bei dieser Gelegenheit, dafs für die Anstellung der letztgenannten Reaktion (Millon'schen Reaktion) genau die Bedingungen gelten, welche kürzlich Lothar Meyer für das Gelingen der Hoffmann'schen Tyrosinprobe anführte. Das Reagens braucht durchaus kein Quecksilberoxydul zu enthalten, wie oft fälschlich angegeben wird, sondern es kommt nur darauf an, dafs die Quecksilberoxydlösung keinen Überschufs von Salpetersäure enthalte, was man leicht erreicht, wenn man die Lösung von einem Überschufs des gelben Quecksilberoxyds nach längerem Stehen und Umrühren abfiltrirt. Diese Lösung färbt an und für sich auch bei längerem Kochen keinen Eiweifskörper deutlich rot, sondern höchstens orange, alle werden aber sehr bald intensiv purpurrot, sobald einige Tropfen sehr verdünnter, rauchender Salpetersäure hinzugefügt werden."

Von Vintschgau[2] hat im Jahre 1870 nur wiederholt, was im Jahre 1865 von Kühne und Rudneff gesagt war.

Das Faktum, dafs dasselbe Reagens bei Eiweifs und Tyrosin verwendet werden kann, und die Beobachtung, dafs letztgenannter Stoff als Spaltungsprodukt von Eiweifsstoffen und Hornsubstanz bei Einwirkung von Pankreas, Fäulnis, Kochen mit Säuren oder Alkalien auftritt, führten zu der Ansicht, dafs im Eiweifs ein Tyrosinkern anwesend ist. Obschon also nach Kühne und Rudneff's Untersuchung wohl daran gedacht wurde, die Millon'sche Reaktion auf Eiweifs dem darin mutmafslich enthaltenen Tyrosin zuzuschreiben, hat doch Niemand diese Tyrosinreaktion dem Vorhandensein eines noch einfacheren Kernes zugeschrieben. Dies war erst möglich, nachdem ich im Jahre 1872 nachgewiesen hatte, dafs die Rotfärbung durch salpetrige Säure haltiges Quecksilbernitrat in hohem Mafse dem Phenol eigen ist. Obschon ich die Beobachtung dieser Phenolreaktion, welche eine kleine Unterabteilung einer ausführlicheren Untersuchung über Carbolsäure[3] ausmachte, nur kurz mitgeteilt habe, möchte ich hier dennoch konstatieren, dafs ich das

---

[1] Kühne und Rudneff, Zur Chemie der amyloïden Gewebsentartung. Virchow's Archiv XXXIII (1865), p. 71.

[2] v. Vintschgau, Über die Hoffmann'sche Tyrosin-Reaktion u. s. w. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. 2. Wien LX. (1870), p. 276.

[3] Plugge, Über den Wert der Carbolsäure als Desinfektionsmittel. Pflüger's Archiv f. Physiol. V. (1872) p. 538.

Quecksilberreagens gleichzeitig auf einige andere aromatische Stoffe angewandt habe.

Schon in meiner ersten Mitteilung (l. c. 1872) habe ich erwähnt, dafs die Reaktion auch mit Salicylsäure (ebenfalls mit Unrecht Almén zugeschrieben), Salicylaldehyd, Tyrosin, sowie mit den Produkten der trockenen Destillation des Tyrosins eintritt, dafs sie hingegen nicht erscheint mit Benzol, Anilin, Benzoësäure, Hippursäure, Salicin und Helicin. Auch mit Thymol wurde damals schon experimentiert, jedoch wurde dies, da die Reaktion bei diesem Stoff leicht wieder verschwindet, nicht erwähnt.

Betrachtet man die Formeln der genannten Stoffe, bei welchen ich die Rotfärbung nachwies:

$$C_6H_5.OH,\ C_6H_3\begin{cases}C_3H_7\\CH_3\\OH\end{cases},\ C_6H_4<\begin{matrix}CHO\\OH\end{matrix},\ C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix}$$

$$\text{und } C_6H_4<\begin{matrix}CH_2CH(NH_2)COOH\\OH\end{matrix}$$

gegenüber denen der aromatischen Körper, welche sich nicht färben:

$$C_6H_6,\ C_6H_5.NH_2,\ C_6H_5.COOH,\ C_6H_4<\begin{matrix}CH_2OH\\OC_6H_{11}O_5\end{matrix} \text{ und } C_6H_4<\begin{matrix}CHO\\O.C_6H_{11}O_5,\end{matrix}$$

so ergibt sich, dass schon im Jahre 1872 von mir ermittelt ist, dafs die Reaktion mit salpetrige Säure haltigem Quecksilbernitrat nicht nur für Phenol gilt, sondern überhaupt für diejenigen aromatischen Stoffe, welche eine Hydroxylgruppe am Benzolkerne besitzen.

Von Nasse[1] ist letzteres erst im Jahre 1879, also 7 Jahre später, in Worten ausgedrückt und mit einigen neuen Beispielen bestätigt worden. Hieraus folgt auch, dafs Krasser's historische Übersicht, welche von von Vintschgau (1870) gleich auf Nasse (1879) überspringt, ebensowenig vollständig und richtig ist, wie die von Nickel (l. c. p. 10).

Richtiger ist meine Priorität von Baumann[2] anerkannt, indem er in seiner Reaktion der Hydroparakumarsäure nichts anderes als meine Phenolreaktion sieht: „Die Hydroparakumarsäure gibt mit Millon'schen Reagens die Plugge'sche Phenolreaktion schon in der verdünntesten

---

[1] Nasse, Über die aromatische Gruppe im Eiweifs-Molekül. Sitzungsbericht d. Naturf.-Ges. zu Halle, 8. März 1879.

[2] Baumann, Über die Bildung von Hydroparakumarsäure aus Tyrosin. Ber. XII. p. 1452 (1879).

Lösung", sowie von Hoppe-Seyler,[1] indem er schreibt: „Beide Säuren[2] geben die Plugge'sche Reaktion der Rotfärbung bei Einwirkung von Millon's Reagens in der Wärme".

Gegenüber diesen unvollständigen oder unrichtigen Angaben einiger Autoren habe ich es für angezeigt gehalten, diese historische Übersicht als Einleitung meiner Mittheilungen über die Phenolreaktion voranzuschicken, von denen ich den ersten Theil meiner späteren Erfahrung hier folgen lasse.

I.

Während die Farbenreaktion, welche eine grofse Anzahl aromatischer Körper mit Fe_2Cl_6 liefert, in vielen Lehrbüchern als ein Beweis für die Anwesenheit von Hydroxyl am Benzolkern dieser Verbindung bezeichnet wird, wird die salpetrige Säure haltige Quecksilbernitratlösung als solche nur selten erwähnt. Die Ursache hiervon liegt wahrscheinlich in dem Umstande, dafs in meiner ersten Mitteilung (1872) nur wenige Stoffe genannt worden sind, sowie darin, dafs auch Nasse (1879), Baumann (1879), Krasser (1886) u. A. derselben nur eine beschränkte Anzahl zugefügt haben.

Soll man der in Rede stehenden Rotfärbung als Beweis für die Anwesenheit einer Gruppe

Vertrauen schenken, und soll man sich auf diese Reaktion bei der Untersuchung der Struktur der aromatischen Körper verlassen können, so mufs man nicht nur wissen, dafs sehr viele aromatische Monoxyderivate diese Färbung zeigen, sondern es mufs auch bewiesen werden, dafs selbst eng verwandte Körper, denen diese Gruppe fehlt, diese Reaktion nicht geben. Ist doch die Möglichkeit, dafs auch hydroxylfreie aromatische Verbindungen eine von der OH-Gruppe unabhängige Rotfärbung liefern, durch eine direkte Untersuchung einer gröfseren Anzahl von Körper noch nicht widerlegt.

In der Hoffnung, einen weiteren Beitrag liefern zu können, durch den die Zuverlässigkeit der Quecksilberlösung als Reagens auf Monoxyderivate aromatischer Körper deutlich nachgewiesen wird, habe ich

[1] Hoppe-Seyler, Handb. d. physiol. u. pathol.-chem. Analyse. 5. Aufl., 1883., p. 216.

[2] Paraoxyphenylessigsäure und Hydroparacumarsäure.

schon seit geraumer Zeit dieses Reagens auf sehr verschiedenartige aromatische Verbindungen einwirken lassen. Bei dieser Untersuchung wurden verschiedenartig bereitete, mithin auch verschiedenartig zusammengesetzte Quecksilberlösungen verwendet, um zugleich die Frage beantworten zu können, welche Quecksilberlösung die meiste Empfehlung verdient.[1] Weiter hoffte ich dabei auch aufzufinden, ob, und im Bejahungsfalle welchen Einfluſs andere Elemente oder Radikale, die an den Kern $C_6.OH$ gelagert vorkommen, auf das Auftreten oder auf die Natur der Farbe ausüben.

Aus meiner ersten Mitteilung hat sich schon ergeben, daſs die Alkoholradikale: C_nH_{2n+1} und die Gruppen $C{<}^{O}_{H}$, $C{<}^{O}_{OH}$ und $CH_2 . CH(NH_2)CO . OH$ (im allgemeinen, wie es schien, kohlenstoffhaltige Atomgruppen) nicht störend einwirken. Aber Nasse behauptete, daſs die Radikale NO_2 und OH die Reaktion aufheben, sowie daſs die Nitrophenole, die Di- und Trioxybenzole und die Trioxybenzoësäuren diese Reaktion nicht geben. Bei meiner fortgesetzten Untersuchung wünschte ich nun auch zu konstatieren, welchen Einfluſs Cl, Br, J, SO_3H, NH_2 u. s. w. haben. Weiter beabsichtigte ich die Reaktion hintereinander zu versuchen bei:

I. aromatischen Verbindungen mit einem Benzolkern,

a) mit gesättigter Seitenkette,

b) mit ungesättigter Seitenkette und

c) mit geschlossener Seitenkette;

II. aromatischen Verbindungen mit zwei oder mehr Benzolkernen;

III. Derivaten mit stickstoffhaltigen Kernen,

namentlich bei Pyridin- und Chinolinderivaten.

Zu einer derartigen Untersuchung sind selbstverständlich viele Stoffe nötig, welche nicht im Handel vorkommen, oder wenigstens nur

---

[1] Wiewohl ich über die beste Bereitungsweise und über die Zusammensetzung der Quecksilbernitratlösung noch ausführlicher berichten werde, sei hier schon erwähnt, daſs ich gewöhnlich eine Flüssigkeit vorgezogen habe, welche erhalten war durch Lösung von 1 Teil Hg in 2 Teilen HNO_3 (spez. Gewicht = 1,42) und Verdünnen mit 2 Volumen Wasser, eine Flüssigkeit, welche nur Spuren Merkuronitrat und salpetrige Säure enthielt.

nach einer vorhergehenden Untersuchung auf Reinheit oder nach vorhergehender Reinigung verwendet werden können.

Verschiedene Verbindungen wurden zu diesem Zwecke dargestellt (u. a. o- und p-Nitrophenol, o-Amidophenol, Anol, Protocatechusäurealdehyd, Ferulasäure, Kaffeesäure, Oxyphtalsäure und o-Oxychinolin), während noch viele andere, namentlich aus der Naphtalin-, Anthracen, Pyridin- und Chinolinreihe, erst noch bereitet werden müssen. Da ich also noch geraume Zeit nötig habe, um diese Untersuchung zu vervollständigen, so habe ich geglaubt, schon jetzt das mitteilen zu sollen, was sich auf die sub I. a und b gehörigen Stoffe bezieht.

Zu einer bequemen Übersicht wird das Auftreten oder Ausbleiben der Reaktion durch die Zeichen + und — hinter den Formeln bezeichnet, während die Stoffe, welche die Rotfärbung erst nach vorhergehender Zersetzung, meistens erst nach längerem Kochen, zeigen, mit — + bezeichnet werden.

Unter den unten erwähnten (ca. 150) Stoffen kommen nur 8 vor, welche ich nicht besafs und worüber ich das Resultat anderen Untersuchern entnommen habe. Es sind dies: Phenyläther (Nasse), Hydroparakumarsäure (Baumann), Oxyhydroparakumarsäure, Hydantoin, Tyrosin, Paraoxyphenylessigsäure, Oxymandelsäure (Hoppe-Seyler), Perezinon und Oxyperezon (Mylius).[1]

Dafs die in Rede stehende Reaktion, z. B. die Rotfärbung durch salpetrige Säure haltige Quecksilbernitratlösung, den Monoxyderivaten der Fettreihe nicht eigen ist, zeigte sich mir durch Experimente mit $CH_3.OH, C_2H_5.OH, CH_3-CH<^{OH}_{COOH}, CH_2.COOH-CH(OH).COOH$ und CH(OH)COOH . CH(OH)COOH. Krasser (l. c.) erwähnt, dafs er bei Essigsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure, Glykokoll, Asparagin und Asparaginsäure ein negatives Resultat erzielte.

I. Aromatische Verbindungen mit einem Benzolkern.

a. Mit gesättigter Seitenkette.

1. Hydroxylfreie Benzolderivate: Benzol —, Toluol —, Xylol —, Para-Cymol —, Benzolsulfonsäure —, Nitrobenzol —, Anilin — +,

[1] Mylius, Über die Pipitzahoïnsäure oder das Perezon. Ber. XVIII (1885), p. 945.

Chloranilin — +, Sulfanilsäure — +, Acetanilid —, Ortho-Toluidin — +, Para-Xylidin — +, Cuminidin — +.

2. Benzolderivate mit substituiertem Hydroxyl-Wasserstoff: Anisol — +, Phenetol — +, Phenacetin —, Phenyläther (Nasse) +

3. Phenol- und Phenolderivate: Phenol +, Monochlorphenol +, Monobromphenol +, Monojodphenol —, Ortho-Phenolsulfonsäure — +, Ortho- und Paranitrophenol +, Ortho-Amidophenol —, Dijodphenol —, Sozojodolnatrium —, Dinitrophenol —, Trinitrophenol —, Trichlorphenol —, Ortho-, Meta-, Para-Kressol +, Dinitrokressol —, Ortho-, Meta-, Para-Xylenol +, Thymol +, Carvacrol +, Carvol —, Dinitroisobutylphenol —.

4. Di- und Trioxybenzole und ihre Derivate: Pyrocatechin, Resorcin, Hydrochinon —, Guajakol +, Veratrol —, Chinon —, Resorcin-Monomethyläther +, Resorcindimethyläther —, Hydrochinondimethyläther —, Orcin —, Pyrogallol —, Pyrogallol-Dimethyläther +, Phloroglucin —, Filicin —.

5. Alkohole, Phenol-Alkohole und Derivate: Benzylalkohol —, Saligenin +, Salicin —, Populin —, Helicin —.

6. Aldehyde, Oxyaldehyde, Säuren u.s.w.: Benzaldehyd —, Cuminol —, Salicylaldehyd +, Anisaldehyd —, p-Homosalicylaldehyd +, Protocatechualdehyd —, Vanillin +, Piperonal (Heliotropin) —, Benzoësäure —, Nitrobenzoësäure —, Meta-, Para-Amidobenzoësäure — +, Dimethylparamidobenzoësäure —, Hippursäure —, Benzoësäure-Sulfinid —, o-, m-, p-Toluylsäure —, α-Toluylsäure (Phenylessigsäure) —, Phenylpropionsäure —, Dibromphenylpropionsäure —, Salicylsäure +, m- u. p-Oxybenzoësäure +, Salicylsäure-Methyläther — +, Anissäure —, Salol — +, Betol — +, m-Nitrosalicylsäure —, p-Amidosalicylsäure —, o-, m-, p-Kressotinsäure +, Para-Oxyphenylessigsäure +, Parahydrocumarsäure +, Oxyhydrocumarsäure +, Tyrosin +, Hydantoin-Tyrosin +, Mandelsäure —, Oxymandelsäure +, Phloretinsäure +, Tropasäure —, Prototechusäure —, Vanillinsäure +, Veratrumsäure —, Piperonylsäure —, Orsellinsäure —, Gallussäure —, Tannin —, Ellagsäure —, Chinasäure —, o-, m-, p-Phtalsäure —, Oxyphtalsäure +?, Mekoninsäure —, Opiansäure —, Mekonin —, Mellithsäure —.

b. Mit ungesättigter Seitenkette:

Styrol —, Zimtalkohol —, Zimtaldehyd —, Zimtsäure —, Cinnameïn —, Styracin —, Atropasäure —, Ortho- und Paracumarsäure +, Cumarin —, Oxycumarin (Umbelliferon) +, Anol +, Anethol — +,

Eugenol +, Coniferylalkohol +, Coniferin —, Cubebin —, Kaffeesäure —, Ferulasäure +, Safrol (Shikimol) —, Asaron —, Dioxycumarin (Daphnetin) —, Dioxycumarin (Äskuletin) —, Piperinsäure —.

Bemerkungen. Wiewohl ich nach Beendigung meiner Untersuchung noch eine Beurteilung der Resultate folgen lassen werde, möchte ich doch jetzt schon auf folgende Punkte die Aufmerksamkeit lenken.

1. Die hydroxylfreien Benzolderivate geben die Reaktion nicht (—) oder erst nach vorhergehender chemischer Umsetzung in hydroxylhaltige Derivate (— +).

a. Dafs die Amine, nach einigem Kochen mit dem HNO_2-haltigen Reagens, die Reaktion geben, folgt aus der bekannten Diazoreaktion:

α) $C_6H_5 . NH_2 . HNO_3 + HO . NO = C_6H_5 . N{=}N . NO_3 + H_2O.$

β) $C_6H_5 . N{=}N . NO_3 + HOH \quad = N_2 + HNO_3 + C_6H_5 . OH.$

Die Farbe ist daher hier auch anfangs meistens gelb, und die unter Gasentwickelung später auftretende rote Farbe wird auch bald undeutlich durch eine eintretende Trübung oder Fällung, welche wahrscheinlich die Folge von einer Einwirkung des Quecksilbersalzes auf noch unzersetztes Amin ist. So färben sich z. B. verdünnte Lösungen von Anilin in der Kälte nicht oder doch nur sehr licht gelb; bei der Erwärmung werden sie erst intensiv citronengelb und dann — unter lebhafter Gasentwickelung — gelbrot bis rot. Diese rote Färbung wird aber bald undeutlich durch die Abscheidung eines zimtfarbigen bis braunen Präcipitats. Derartige allmählich auftretende Trübungen machen die Phenolreaktion auch bei den Amido-Hydroxylderivaten, wie $C_6H_4{<}^{NH_2}_{OH}$, $C_6H_3(NH_2){<}^{COOH}_{OH}$ u. s. w., mehr oder weniger undeutlich.

b. Die Derivate mit durch Alkoholradikale substituirtem Hydroxylwasserstoff, d. h. die Phenoläther, geben, nach Nasse, die Reaktion ebensogut wie die Phenole. Als Beispiele nennt er den Phenyläther, den ich nicht besafs, und Phenetol und Anisol, welche letzteren nach meinen Beobachtungen den freien Phenolen nicht ganz gleich gestellt werden können. Stellt man Kontrollversuche an mit Phenol, Phenetol und Anisol, so ergibt sich, namentlich wenn man die Reaktion in der Kälte ausführt, dass die Rotfärbung bei den genannten Äthern viel später auftritt. Es kommt mir wahrscheinlich vor, dafs auch hier eine Zersetzung des Äthers dem Auftreten der Reaktion vorangeht. Deutlicher zeigt sich dies noch bei dem Methyläther von

Allylphenol (Anethol), der erst nach sehr langem Stehen oder nach längerem Kochen sich rotfärbt, während das daraus bereitete Allylphenol (Anol) die Reaktion fast sofort zeigt.

2. Die Benzolderivate mit einer Hydroxylgruppe am Kern geben die Reaktion (+).

Von dieser Regel gibt es einige Ausnahmen, und anfangs meinte ich zu nachstehender einfacher Folgerung berechtigt zu sein: „Die Reaktion wird verhindert, wenn ein oder mehr H-Atome des Phenols von anderen Elementen oder von kohlenstofffreien Radikalen (folglich von Cl, Br, J, NO, NO_2, NH_2, SO_3H, OH u. s. w.) ersetzt sind. Sie bleibt erhalten, wenn ein oder mehr H-Atome von kohlenstoffhaltigen Radikalen ersetzt sind."

c. Ich fand namentlich, dafs, aufser den schon von Nasse genannten Gruppen NO_2 und OH, auch die Gruppen NH_2 und SO_3H, nebst den Elementen J (resp. J_2) und Cl_3 die Reaktion aufheben. Das Resultat mit $C_6H_4Cl.OH$ und $C_6H_4Br.OH$, die schnell rot gefärbt wurden und also mit dem Zeichen + in der vorstehenden Liste bezeichnet sind, scheint aber dieser einfachen Regel zu widersprechen. Bei der grofsen Empfindlichkeit der Phenolreaktion und der Schwierigkeit, die zwei letztgenannten Stoffe ganz phenolfrei zu erhalten, halte ich es aber dennoch nicht für unmöglich, dafs diese Verbindungen noch durch Spuren anhangenden Phenols verunreinigt waren, und dafs bei absolut reinen Stoffen das Resultat anders ausfällt. Ich hoffe diesen Punkt noch näher am Chlor- und Bromphenol zu untersuchen, welche durch ihre Bereitungsweise phenolfrei sein müssen.

d. Für die Monoxybenzolderivate, worin nur kohlenstoffhaltige Radikale die Stelle von einem oder mehr H-Atomen einnehmen, scheint die Reaktion stets giltig zu sein. Einigermafsen abweichend verhalten sich die Äther der Oxysäuren, als: salicylsaurer Methyläther, Salol und Betol, welche nur nach längerem Kochen rot gefärbt werden. Es scheint also, dafs erst Zersetzung des zusammengesetzten Äthers stattfinden mufs, und dafs also die Seitenkette —COOR einen einigermafsen hemmenden Einflufs ausübt, welcher der Kette —COOH nicht eigen ist.

Nur eine (scheinbare) Ausnahme von der sub 2 d erwähnten Regel habe ich angetroffen, und zwar bei der Filixsäure (Filicin). Wenn nämlich die Zusammensetzung dieses Körpers wirklich durch

$C_6H_3 \begin{cases} (O \cdot C_4H_7O)_2 \\ OH \end{cases}$ ausgedrückt werden mufs, so würden sie nach obiger Regel die Phenolreaktion liefern müssen. Indessen die Filixsäure bleibt sogar nach langem Kochen vollkommen farblos. Nun gehört aber die Struktur dieser Verbindung gerade zu denen, welche in letzter Zeit noch in Zweifel gezogen sind. Paternó[1] schrieb in der Märznummer der Ber. d. d. chem. Ges. 1889 noch: „Diese Bemerkungen führen mich zu dem Schlufs, dafs bis jetzt nicht nur nichts über die Konstitution der Filixsäure bekannt ist, sondern dafs sie auch wünschenswert sei, das Studium dieser wichtigen Substanz mit gröfserer Sorgfalt auf breiterer Grundlage von Kenntnissen zu wiederholen u. s. w." (s. Nachtrag S. 48).

Ich sehe daher auch in dem negativen Resultat mit dem Quecksilberreagens vielmehr einen neuen Beweis für die Berechtigung zu diesem Zweifel an der Struktur: $C_6H_3(O \cdot C_4H_7O)_2 \cdot OH$, als eine wirkiche Ausnahme von der von mir aufgestellten Regel.

3. Die Stellung der Hydroxylgruppe in Bezug auf andere Seitenketten scheint keinen Einflufs auf die Reaktion zu haben.

Die drei Kressole, die drei Oxybenzoësäuren, drei Kressotinsäuren u. a. isomere Verbindungen zeigten keinen merklichen Unterschied in der Schnelligkeit des Auftretens und in der Natur der Farbe. Wie wir später sehen werden, ist dies jedoch der Fall in der Naphtalin- und in der Chinolinreihe.

4. Über die Natur und Zusammensetzung des roten Stoffes, welcher bei dieser Reaktion auftritt, sind noch nähere Untersuchungen nötig.

Jetzt kann ich aber schon mitteilen, dafs die Farbennüance nicht überall die nämliche ist. Auch in dieser Hinsicht stimmt das Quecksilberreagens überein mit dem Fe_2Cl_6, das bekanntlich, mit verschiedenen aromatischen Verbindungen auch verschiedene (blaue, grüne, violette u. s. w.) Farben gibt.

Die Färbung durch das Quecksilberreagens ist bald pomeranzrot, bald weinrot bis violettrot, andere Male wiederum (u. a. bei den nach der Formel: $C_6H_3 \begin{cases} R \\ O\,CH_3 \\ OH \end{cases}$ zusammengesetzten Stoffen: Vanillin,

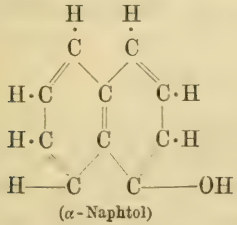
[1] E. Paternó, Bemerkungen in betreff der Konstitution der Filixsäure. Ber. XXII. (1889), p. 463.

Vanillinsäure, Eugenol und Ferulasäure) erst rot und danach blauviolett. Ausser durch verschiedene Farbennüancen unterscheiden sich die roten Produkte auch durch den Grad der Löslichkeit in Äther. Bisweilen geht der rote Farbstoff, bei dem Schütteln der Flüssigkeit mit Äther, in die letztgenannte Flüssigkeit über, in anderen Fällen bleibt der Äther vollkommen farblos.

Über das Verhalten der monoxyaromatischen Derivate aus anderen Reihen, namentlich aus der Indolreihe, der Di- und Triphenylmethanreihe, der Anthracen-, Naphtalin-, Pyridin- und Chinolinreihe, werde ich, nach fortgeseteter Untersuchung, in einer folgenden Mitteilung berichten.

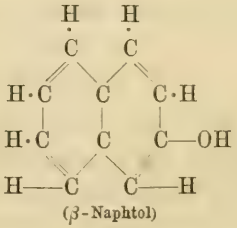
Jetzt kann ich darüber schon erwähnen, dafs etliche Beispiele dafür sprechen, dafs auch in diesen Reihen das Quecksilberreagens seine Giltigkeit, nur einigermafsen modifiziert, behält, und zwar in dem Sinne, dafs auch die Struktur von isomeren Verbindungen einen Einflufs ausübt. Als Beispiele von Stoffen, welche durch das Reagens rot gefärbt werden, nenne ich hier Rosolsäure und Phenolphtaleïn.

Als Beispiele, wobei zugleich der Einflufs der Struktur, der Stellung der Hydroxylgruppe sich geltend macht:

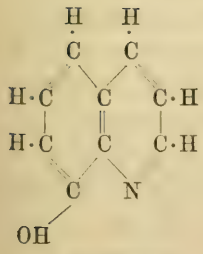


(α-Naphtol)

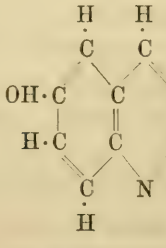
und



(β-Naphtol)

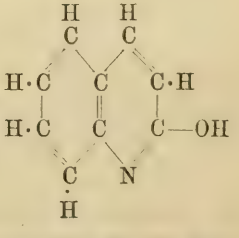


(o-Oxychinolin)



(p-Oxychinolin)

und



(α-Oxychinolin oder Carbostyril)).

Das Verhalten dieser Stoffe ist folgendes: Während α-Naphtol, sogar in sehr verdünnten Lösungen, sich rot färbt und ein rotes Präcipitat bildet, wird β-Naphtol nur mit einer gelben Farbe präcipitiert.

Ortho-Oxychinolin gibt mit dem Quecksilberreagens eine prächtig rote Flüssigkeit und ein voluminöses rotes Präcipitat; Para-Oxychinolin färbt sich gelb und bleibt anfangs vollkommen klar, um dann ein kurkumagelbes Präcipitat abzusetzen, während das α-Oxychinolin oder Carbostyril, welches die OH-Gruppe nicht an dem Benzol-, sondern an dem Pyridinkern enthält, vollkommen ungefärbt bleibt.

In diesen Fällen ist das Quecksilberreagens also nicht nur eine Reaktion auf eine an den Benzolkern gelagerte OH-Gruppe, sondern zugleich ein geeignetes Mittel zur Unterscheidung isomerer Verbindungen. Das Faktum, dafs wohl die am Benzol-, nicht aber die am Pyridinkern hydroxylierten Oxychinoline eine Reaktion liefern, macht es schon im voraus wahrscheinlich, dafs auch die noch nicht untersuchten Oxypyridine ein negatives Resultat geben werden.

Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.

Über das ätherische Öl der Massoyrinde.

Von Dr. E. F. R. Woy.

(Eingegangen den 9. XII. 1889.)

Das unter dem Namen „Massoyrindenöl“ von Schimmel & Co. im vorigen Jahre in den Handel gebrachte Öl wird aus den Rinden einer in Neu-Guinea wachsenden Lauracee gewonnen. Auf Veranlassung der Leipziger Firma sind die betreffenden Rinden von der deutschen Neu-Guinea-Gesellschaft hauptsächlich aus den deutschen Schutzgebieten Neu-Guineas eingeführt worden. Kann schon durch den Umstand, dafs das Massoyrindenöl also recht eigentlich ein Produkt unserer Kolonien ist, ein allgemeineres Interesse für dasselbe vorausgesetzt werden, so ist das Öl für die beteiligten Kreise von um so gröfserem Interesse, als in demselben dem in der Parfümerie so vielfach verwendeten Nelkenöl ein erfolgreicher Konkurrent entstanden ist, wofür der für die kurze Zeit des Bekanntseins recht erhebliche Verbrauch den besten Beweis gibt.[1]

---

[1] Schimmel & Co.: Bericht April 1889.

Die Herkunft der Rinde wird überall als zweifelhaft angegeben und dieselbe nur unter Vorbehalt einer auf Java wachsenden und auch in Neu-Guinea vorkommenden Lauracee *Cinamomum Piamis Nees von Esenbeck (Cinamomum Burmanni Blume)* zugeschrieben. Vor kurzem will D'Albertis die Stammpflanze der Massoyrinde in Neu-Guinea aufgefunden haben. Beccari nennt dieselbe *Massoya aromatica*. Es soll dieses neue Genus der Lauraceen zwischen Cryptocarya, Ravensara und Sassafras stehen.[1] Den neuesten diesbezüglichen Nachrichten zufolge ist jedoch die Richtigkeit dieser Angabe wieder stark in Frage gestellt worden, so dafs die botanische Herkunft unserer Rinde nicht als bestimmt bekannt angesehen werden mufs.[2]

Bonastre hat in den zwanziger Jahren das ätherische Öl einer als *Cortex Massoy* bezeichneten Rinde untersucht und nach Gmelin in demselben folgende Bestandteile gefunden:

1. Ein leichtes Öl, fast farblos, dünnflüssig, mit Geruch nach Sassafras.
2. Ein schweres Öl, dickflüssig, weniger flüchtig, riecht schwächer, aber schmeckt stark nach Sassafras.
3. Massoy-Camphor. Weifses Pulver, schwerer als Wasser, weniger weich anzufühlen als fettige Substanzen, geruch- und fast geschmacklos. Ist dem Laurin und Caryophyllin verwandt, löst sich leicht in heifsem Weingeist und Äther.

Der letzte Bestandteil war in dem von mir untersuchten Öl nicht vorhanden. Die folgenden Untersuchungen, deren Ergebnis mit den von Schimmel & Co. erhaltenen Resultaten[3] übereinstimmt, stellen es überhaupt aufser Frage, dafs das von Bonastre analysierte Öl mit dem von Schimmel als Massoyrindenöl bezeichneten nicht identisch ist, demnach die früher als *Cortex Massoy* angeführte Rinde von derjenigen, welche jetzt die deutsche Neu-Guinea-Gesellschaft einführt, verschieden sein und einen anderen Ursprung haben mufs. Vielleicht stimmt unsere Rinde mit der von Lesson aus Neu-Guinea mitgebrachten und ebenfalls *Cortex Massoy* genannten Rinde überein.[4]

---

[1] Kew: Report 1880, p. 90.
[2] Schimmel & Co: Bericht April 1889.
[3] Bericht Mai 1888.
[4] s. Wiggers, Pharmakognosie w. o.

Aufser den angegebenen kurzen Angaben von Bonastre und Schimmel & Co. finden sich in der Litteratur keine weiteren Notizen über die chemische Zusammensetzung des Öles der Massoyrinde.

Das Rohöl.

Das Massoyrindenöl ist leicht flüssig, vollkommen klar, gelb gefärbt, angenehm gewürzig nach Nelken riechend, mit scharf brennendem Geschmack. Mit Alkohol befeuchtetes Lackmuspapier wird kaum merklich gerötet. Diese geringe saure Reaktion rührt wohl von freier Essigsäure her; denn bei der Destillation gingen als Vorlauf zwei oder drei Tropfen einer scharf sauren, deutlich nach Essigsäure riechenden Flüssigkeit über.

Das Rohöl enthält noch etwas über $^1/_2$ Proz. Wasser.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln für ätherische Öle, wie Äther, Alkohol, Petroläther, Eisessig, ist es leicht, in Chloroform dagegen etwas schwerer löslich.

Das mit einem Pyknometer bestimmte spez. Gewicht ist

bei 10° C. 1,0514, bei 13° C. 1,0504.

Das Rohöl ist optisch aktiv. Bei 13° C. und einer Säulenlänge von 100 mm ergab sich mit dem Wild'schen Polaristrobometer ein Drehungswinkel von 2°45′, bei 200 mm Säulenlänge 5°30′; die Ablenkung ist demnach für 100 mm 2°45′ rechts. Als Lichtquelle diente, wie in allen späteren Fällen, eine Natriumflamme.

Schwefel und Stickstoff sind im Öl nicht vorhanden. Die Reaktionen des Rohöls sind diejenigen seines Hauptbestandteils, des Eugenols: Reduktion von alkoholischer Silbernitratlösung unter starker Silberspiegelbildung; mit Eisenchlorid Blaufärbung in alkoholischer, nicht in anderer Lösung; beim Schütteln mit alkoholischer Kalilauge oder Ätzbaryt erstarrt das Öl zu einem Krystallbrei.

Die Elementaranalyse des Rohöls, ausgeführt durch Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom, ergab von

I. 0,248 g Substanz 0,6672 g CO_2, 0,1735 g H_2O,
II. 0,235 g Substanz 0,632 g CO_2, 0,1618 g H_2O.

Demnach ist die prozentische Zusammensetzung des Rohöls:

	I.	II.
C	73,37	73,34
H	7,79	7,66
O	18,84.	19,00.

Um die Bestandteile des Öles von einander zu trennen, wurde die fraktionierte Destillation angewendet und dieselbe, um eine Veränderung der Körper möglichst zu vermeiden, unter Minderdruck ausgeführt. Es zeigte sich hierbei, dafs durch Verminderung des Druckes auf 10 mm der Siedepunkt hochsiedender Körper um ca. 123° herabgesetzt wird, und zwar entspricht von 30 mm bis 10 mm eine Druckverminderung um 1 mm fast genau der Herabsetzung des Siedepunktes um 1°; unter 10 mm ist letztere etwas gröfser und beträgt $1^1/_2{}^0$ bis 2°.

Das Terpen des Massoyrindenöles.

Im Massoyrindenöl sind ca. 6 Proz. eines Terpens $C_{10}H_{16}$ vorhanden. Das Terpen wurde erhalten, indem die vom Rohöl bei 10 mm Druck bis 80° übergehenden Teile unter gewöhnlichem Druck fraktioniert wurden, wobei die Hauptmenge zwischen 172° und 173° überging.

Die Verbrennung von

I. 0,201 g Substanz ergab 0,6478 g CO_2, 0,2116 g H_2O.

Hieraus wurde mit einem zweikugeligen Linnemann'schen Dephlegmator der genau bei 172° übergehende Teil herausdestilliert.

Verbrannt, lieferten davon

II. 0,1953 g Substanz 0,631 g CO_2, 0,2054 g HO_2.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{10}H_{16}$:	I.	II.
C 88,21 Proz.	87,9 Proz.	88,12 Proz.
H 11,79 „	11,72 „	11,71 „

Das Destillat stellt demnach ein reines Terpen $C_{10}H_{16}$ vor. Dasselbe ist eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Geruche und hat ein spez. Gewicht von

0,8619 bei 13° C., 0,8581 bei 18° C.

Das wiederum mit dem Wild'schen Apparate festgestellte optische Drehungsvermögen ist für 100 mm 40°20′ rechts; denn auf 100 mm betrug der abgelesene Winkel 40°20′, auf 200 mm Säulenlänge 80°40′, bei einer Temperatur von 18° C.

Um das Terpen der Massoyrinde mit den von Wallach klassifizierten Terpenen zu vergleichen, wurden einige charakteristische Verbindungen desselben dargestellt.

Bromverbindung des Terpens.

Wallach[1] löst 10 g Terpen in 40 g Alkohol und ebensoviel Äther, setzt unter starker Abkühlung tropfenweise Brom hinzu und überläfst das Produkt in einer Krystallisierschale der freiwilligen Verdunstung. Bei dieser Methode entstehen aber, wie Wallach selbst angibt, hauptsächlich infolge des langen Stehens, stets Nebenprodukte, welche, zumal wenn man genötigt ist, mit geringen Mengen zu arbeiten, sehr störend wirken. Eine von mir angewandte Änderung des Verfahrens ermöglicht es binnen kurzer Zeit unter Vermeidung jener Nebenprodukte ein fast völlig reines Bromid zu erhalten.

Man löse das Terpen in einem starken Rundkolben in ca. achtfacher Menge Äther, kühle gut, setze Brom tropfenweise bis zur bleibenden schwachen Gelbfärbung hinzu und lasse den Äther sofort bei einem Druck von 10 bis 15 mm abdunsten.

Ich erhielt auf diese Weise ein festes Bromid; dasselbe wurde erst mit kaltem Alkohol gewaschen und dann mehrfach aus heifsem umkrystallisiert.

Die Brombestimmungen wurden durch Glühen der Substanz mit chlorfreiem Kalk in einer Verbrennungsröhre gewichtsanalytisch ausgeführt:

I. 0,3182 g gaben 0,524 g AgBr.
II. 0,2913 g gaben 0,4796 g AgBr.

Eine Verbrennung mit Kupferoxyd unter Vorlage eines Silberblechs ergab von

III. 0,2823 g Substanz 0,2685 g CO_2, 0,093 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}Br_4$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	26,3 Proz.	—	—	25,94 Proz.
H	3,53 „	—	—	3,66 Proz.
Br	70,17 „	70,09 Proz.	70,07 Proz.	—

Das Bromid ist also ein Vierfachbromadditionsprodukt.

Das Tetrabromid schmilzt bei 93° C. zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche schnell wieder erstarrt, stets aber denselben Schmelzpunkt beibehält. Es ist in den bekannten Lösungsmitteln nicht schwer löslich, am leichtesten in Chloroform. Die ätherische Lösung lenkt den polarisierten Lichtstrahl nach rechts ab.

---

[1] Wallach, Annalen 227, p. 280.

Chlorverbindung des Terpens.

Wallach konnte durch Einwirkung von Chlor auf Terpen keine analysierungsfähigen Produkte erhalten, sondern nur schmierige, verharzte Massen.

In das in Chloroform gelöste und stark gekühlte Terpen der Massoyrinde wurde Chlor geleitet, welches zur Absorption von etwaigem Salzsäuregas durch öfters gewechseltes Wasser geleitet und dann durch Schwefelsäure getrocknet worden war. Es trat hierbei eine lebhafte Aufnahme des Chlors ein; als dieselbe nachliefs, wurde mit dem Einleiten dieses Gases aufgehört.

Die Flüssigkeit rauchte an der Luft, infolge einer Entwickelung von Chlorwasserstoff. Letzterer mufste sich aus dem Terpen gebildet haben, da bei einem anderen Versuche, bei welchem Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel angewendet wurde, ebenfalls Dämpfe von Chlorwasserstoff auftraten.

Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff wurden hierauf bei 8 mm Druck aus einem Bade von 45° C. vollkommen abgedunstet, wodurch eine etwas kampferartig riechende, nicht allzu leicht flüssige, gelbliche Flüssigkeit hinterblieb.

Dieses Produkt wurde bei 9 mm Druck destilliert. Bei 50° gingen einige Tropfen einer wasserhellen Flüssigkeit über, welche sich dem Siedepunkt und Geruch nach als unverändertes Terpen auswies. Dann stieg das Thermometer, und bei ca. 91° ging eine geringe Menge einer leicht beweglichen, kampferartig riechenden Flüssigkeit über, welche verbrannt ergab von

0,2035 g Substanz 0,502 g CO_2, d. i. 67,28 Proz. C
0,1658 g H_2O, „ 9,07 „ H
Cl = 23,65 Proz.

$C_{10}H_{16}$ HCl verlangt C = 69,56 Proz.
H = 9,88 „
Cl = 20,56 „

In Anbetracht des Auftretens von Chlorwasserstoff und in Berücksichtigung der später zu beschreibenden, von mir aus dem Terpen erhaltenen Verbindung $C_{10}H_{16}$. HCl läfst sich der Schluſs ziehen, dafs sich bei der Chlorierung des Terpens auch die Verbindung $C_{10}H_{16}$. HCl als sekundäres Produkt bildet.

Zwischen 165° und 170° ging die Hauptmenge als etwas zähflüssige, gelbliche, aber vollkommen klare Flüssigkeit über; in einer

Kältemischung von Schnee und Kochsalz wurde sie syrupartig, jedoch ohne Zeichen von Krystallisation.

Das spez. Gewicht war bei 18° C. 1,2944.

Die Verbrennung lieferte von

I. 0,2595 g Substanz 0,4446 g CO_2 0,141 g H_2O
II. 0,2287 g Substanz 0,393 g CO_2 0,1188 g H_2O
III. 0,3015 g gaben 0,5763 g AgCl
IV. 0,4328 g gaben 0,8227 g AgCl

	Berechnet für $C_{10}H_{16}Cl_4$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C	43,24 Proz.	46,72 Proz.	46,86 Proz.	—	—
H	5,76 „	6,05 „	5,78 „	—	—
Cl	51,10 „	—	—	47,27 Proz.	47,01 Proz.

Durch die Chlorierung des Terpens wurde also, wenn auch nicht in völlig befriedigender Reinheit, das dem Tetrabromadditionsprodukt entsprechende Tetrachloradditionsprodukt erhalten, während analoge Versuche Wallach's vollkommen mifsglückt waren.

Nitrosochlorid des Terpens.

Nach Wallach's Vorschrift[1] werden äquivalente Mengen Terpen, Isoamylnitrit und Salzsäure zusammengebracht, und zwar 7 g Terpen, 6 g Isoamylnitrit, entweder in Alkohol oder Eisessiglösung, stark gekühlt und allmählich 2 bis 3 g rauchende Salzsäure hinzugesetzt.

Schon nach kurzer Zeit schieden sich Krystalle aus, welche abfiltriert, mit kaltem Alkohol gewaschen und dann mehrmals aus heifsem Methylalkohol umkrystallisirt, teils Nadeln, teils deutlich zu erkennende Prismen darstellten.

Dieselben wurden bei 97° weich und schmolzen bei 98°.

Die Verbrennung wurde mit chromsaurem Blei unter Vorlegung einer Kupferspirale ausgeführt und ergab von

0,1593 g Substanz 0,3472 g CO_2, 0,1168 g H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{16}NOCl$	Gefunden:
C 59,54 Proz.	59,45 Proz.
H 7,96 „	8,16 „

Nitrosochlorid-Hydrochlorid des Terpens.

Als bei der Darstellung des Nitrosochlorids einmal zu viel rauchende Salzsäure hinzugesetzt wurde, fielen feine, von den mehr körnigen

[1] Annalen 245, p. 255.

Krystallen des Nitrosochlorids leicht zu unterscheidende Krystalle aus, welche den Schmelzpunkt 107° hatten. Krystalle von demselben Schmelzpunkte wurden auch erhalten, als das Nitrosochlorid in Eisessiglösung, mit Eisessig, welcher mit Salzsäuregas gesättigt war, versetzt wurde. Diesem Körper kommt die Formel $C_{10}H_{16}NOClHCl$ zu. Das Nitrosochlorid-Hydrochlorid fiel teils von selbst, teils auf Wasserzusatz aus und wurde aus Äther umkrystallisiert. In Methylalkohol ist es viel schwerer löslich, als das Nitrosochlorid.

Die Verbrennung wurde wie beim Nitrosochlorid vorgenommen und ergab von

0,2237 g Substanz 0,4152 CO_2, 0,1468 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}NOClHCl$:	Gefunden:
C	50,77 Proz.	50,62 Proz.
H	7,16 „	7,31 „

Chlorwasserstoffadditionsprodukte des Terpens.

In die ätherische Lösung des Terpens wurde durch Schwefelsäure getrocknetes, aus roher Salzsäure gewonnenes Salzsäuregas eingeleitet und nach vollkommener Sättigung der Äther unter Minderdruck abgesaugt. Es schieden sich stäbchenförmige Krystalle aus, welche bei 50° schmolzen.

Zur Chlorbestimmung wurden 0,20 g Substanz mit Kalk geglüht, die salpetersaure Lösung zu einem Liter aufgefüllt und je 200 ccm mit $^1/_{50}$ N.-Silberlösung gefällt, der Überschuſs des Silbernitrats mit Rhodanammonium zurücktitriert. Als Indikator diente Eisenalaun. Es wurden gebraucht je 18,75 ccm $^1/_{50}$ N.-Silberlösung, das sind 33,29 Proz. Cl.

Beim Lösen des Terpens in Eisessig, welcher mit Salzsäuregas gesättigt war, fiel durch Wasserzusatz ebenfalls ein bei 50° schmelzendes Produkt aus. Von diesem ergaben gewichtsanalytisch:

0,2952 g Substanz 0,4015 g AgCl gleich 33,63 Proz. Cl.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{10}H_{16}HCl$:	$C_{10}H_{16}2HCl$:	I.	II.
Cl	20,56 Proz.	33,94 Proz.	33,29 Proz.	33,63 Proz.

Das Terpen bildet also mit Salzsäuregas das bekannte und von Wallach beschriebene, bei 50° schmelzende 2HCl-Additionsprodukt.

Daneben wird aber auch HCl-Additionsprodukt gebildet, wie es Wallach in gleicher Weise beim Limonen $C_{10}H_{16}$ erhalten hat.[1]

[1] Annalen 245, p. 255.

Gleiche Volumina Terpen, Eisessig und ca. 40 Proz. rauchende Salzsaure werden eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, dann in Wasser gegossen, tüchtig ausgewaschen, mit entwässertem Kupfersulfat getrocknet und bei 8 mm Druck destilliert. Bei 90° ging eine wasserhelle, kampferartig riechende Flüssigkeit über vom spez. Gewicht 0,9590 bei 15° C., welche in einer Kältemischung keinerlei Krystallisation zeigte. Die Verbrennung ergab:

I. 0,1834 g Substanz lieferte 0,4682 g CO_2, 0,1628 g H_2O.
II. 0,2367 g Substanz lieferte 0,6038 g CO_2, 0,2081 g H_2O.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{10}H_{16}2HCl$:	$C_{10}H_{16}HCl$:	I.	II.
C	57,43 Proz.	69,56 Proz.	69,62 Proz.	69,57 Proz.
H	8,63 „	9,88 „	9,884 „	9,79 „

Es lag also ein wohlcharakterisiertes HCl-Additionsprodukt des Terpens vor, dasselbe, welches sich schon früher bei der Chlorierung des Terpens gebildet hatte.

Über 100° ging noch ein Teil über, welcher sich als Gemisch des HCl- und des 2HCl-Produktes erwies.

0,1652 g gaben 0,3823 g CO_2, 0,1445 g H_2O
das ist C = 63,11
H = 9,74
Cl = 27,15

Das Terpen ist somit imstande, vier Atome Brom oder zwei Molekel HCl zu binden. Die Verbindung $C_{10}H_{16}HCl$ ist also noch nicht als vollkommen gesättigt aufzufassen und daher befähigt, noch eine einwertige Gruppe zu addieren, sei es noch eine Molekel HCl — ein Vorgang, der ja stattgefunden hat — oder, wie es Wallach beim Limonen $C_{10}H_{16}HCl$ gelungen ist, eine Molekel HBr.

Es wurde versucht, noch Brom zu addieren, indem nach der oben angegebenen Methode bromiert wurde. Brom wurde auch lebhaft aufgenommen, jedoch lieferte der Bromierungsversuch des Körpers $C_{10}H_{16}HCl$ kein befriedigendes Resultat, wiewohl die Bildung der Verbindung $C_{10}H_{16}HClBr_2$ wahrscheinlich gemacht wurde.

Bromwasserstoffadditionsprodukte des Terpens.

Zu dem in Eisessig gelösten Terpen wurde rauchende Bromwasserstoffsäure hinzugesetzt und tüchtig geschüttelt. Auf Wasserzusatz schied

sich ein Öl ab, welches in Kältemischung erstarrte. Die Krystalle wurden zwischen Fliefspapier abgepreſst und zeigten nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 64°; sie stellen das Dihydrobromid $C_{10}H_{16}2HBr$ dar.

Die Verbrennung ergab von
I. 0,2966 g Substanz 0,4362 g CO_2, 0,1582 g H_2O.
Die gewichtsanalytische Brombestimmung von
II. 0,3184 g Substanz 0,4004 g AgBr.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}2HBr$:	Gefunden: I.	II.
C	40,27 Proz.	40,12 Proz.	—
H	6,06 „	5,94 „	—
Br	53,67 „	—	53,52 Proz.

Neben diesem festen Produkte bildet sich jedenfalls auch das dem $C_{10}H_{16}HCl$ entsprechende $C_{10}H_{16}HBr$. Denn nimmt man unter denselben Bedingungen wie bei der Salzsäureaddition die Operation mit rauchender Bromwasserstoffsäure vor und entfernt das nicht angegriffene Terpen, so hinterbleibt ein Öl, schwerer als Wasser, dessen Verbrennung ergab:

0,2398 g Substanz 0,4437 g CO_2, 0,1597 g H_2O,

welches ein Gemisch von beiden Additionsprodukten sein mufs, denn:

	Berechnet für $C_{10}H_{16}2HBr$:	$C_{10}H_{16}HBr$:	Gefunden:
C	40,27 Proz.	55,3 Proz.	50,46 Proz.
H	6,06 „	7,85 „	7,41 „
Br	53,67 „	36,85 „	(42,13)

Aus diesem Öl konnten, wenn auch nur schwierig, Krystalle mit dem Schmelzpunkt 64° abgetrennt werden.

Jodwasserstoffadditionsprodukt des Terpens.

Aus der Lösung von Terpen, Eisessig und rauchender Jodwasserstoffsäure schieden sich bis 15 mm lange, wasserhelle Krystalle ab, vierseitige schiefe Säulen darstellend, mit dem Schmelzpunkt 78°, deren Verbrennung ergab von

0,1673 g Substanz 0,1859 g CO_2, 0,0683 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}2HJ$:	Gefunden:
C	30,63 Proz.	30,31 Proz.
H	4,61 „	4,54 „

Es hatte sich also das Dihydrojodid gebildet.

Dasselbe ist nicht beständig, sondern zersetzt sich nach einiger Zeit unter Jodausscheidung.

Invertierung des Terpens.

Die meisten der bisher bekannten Terpene haben die Eigenschaft, durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf ca. 280° in Dipenten $C_{10}H_{16}$ umgewandelt zu werden. Das Dipenten ist aber durch ein bei 125° schmelzendes Tetrabromid charakterisiert.

Es wurden Versuche gemacht, um das Verhalten des Massoyrindenterpens gegen Hitze festzustellen. Zu diesem Zwecke wurde das Terpen in einem zugeschmolzenen Glasrohre volle sechs Stunden im Bombenofen auf 260 bis 280° erhitzt. Der Röhreninhalt war nach dieser Zeit äufserlich unverändert geblieben und destillierte bis auf wenige Tropfen von 172° bis 182° über. Eine Polymerisation, wie sie bei anderen Terpenen beobachtet worden ist, hatte demnach nicht stattgefunden, denn polymerisierte Terpene sieden über 300°.

Das Produkt lenkte den polarisierten Lichtstrahl noch stark ab, und zwar ebenso wie vor der Erhitzung nach rechts. Dafs trotzdem durch die Erhitzung eine Veränderung des Terpens vor sich gegangen war, zeigte die Bromierung. Es bildeten sich bei der nach der alten Weise vorgenommenen Bromierung feste Krystalle, und zwar wie sich bald herausstellte, zwei verschiedene, in Alkohol ungleich lösliche Tetrabromide. Durch fortgesetztes Lösen in Alkohol und Abtrennen des zuerst ausfallenden Teils erhielt ich schliefslich Krystalle, welche bei 124° schmolzen.

Der am leichtesten lösliche Teil hatte den Schmelzpunkt 93°, war also das Bromid des ursprünglichen, unveränderten Terpens, der schwerer lösliche, bei 124° schmelzende Teil war das Bromid des invertierten Terpens, das Dipententetrabromid Wallach's. Die dazwischen liegenden Teile sind Gemische beider. Das Gesamtbromprodukt hatte den Schmelzpunkt 97 bis 98°.

Es wurden nun das früher erhaltene, bei 93° schmelzende Bromid unseres Terpens und das aus reinem Dipenten dargestellte, bei 125° schmelzende Bromid aufs innigste gemischt. Es zeigte sich, dafs erst eine Mischung mit dem Verhältnis von ca. 7 Teilen Bromid 93° und 1 Teil Bromid 125° den Schmelzpunkt 98° hatte, so dafs wir auch bei der Invertierung des Massoyrindenterpens etwa dieses Verhältnis der beiden Teile annehmen können, mithin sich ca. der achte Teil um-

gewandelt hat. Das Terpen der Massoyrinde ist also gegen Hitze sehr beständig und nur schwer zu invertieren. Nach einem dreistündigen Erhitzen auf 280° zeigte es noch fast gar keine Veränderung.

Darstellung von Cymol aus dem Terpen.

Aus fast allen Terpenen $C_{10}H_{16}$ entsteht durch Entziehung zweier Atome Wasserstoff Cymol, sei es durch Erhitzen mit Schwefelsäure oder besser mit Jod.[1]

Um das Terpen der Massoyrinde zu Cymol zu reduzieren, wurde dasselbe mit Jod erhitzt, wobei schon nach kurzer Zeit der charakteristische Geruch des Cymols auftrat. Das überschüssige Jod wurde mit Natriumthiosulfat entfernt, die über der wässerigen Lösung desselben befindliche Schicht abgehoben, gewaschen, getrocknet und bei 10 mm Druck destilliert, wobei die Hauptmenge bei 52° als wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von scharfem Cymolgeruch überging.

Der nach der Siwoloboff'schen Methode[2] bestimmte Siedepunkt war 175°.

Die Elementaranalyse ergab von

I. 0,1934 g Substanz 0,6336 g CO_2, 0,1845 g H_2O,
II. 0,1686 g Substanz 0,5527 g CO_2, 0,1604 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}$:	Gefunden: I.	II.
C	89,55 Proz.	89,35 Proz.	89,41 Proz.
H	10,45 „	10,62 „	10,59 „

Die erhaltene Flüssigkeit bestand demnach aus Cymol.

Vergleichung des Terpens mit den bisher bekannten Terpenen.

Die bisher bekannten und von Wallach zuerst in ein System gebrachten Terpene lassen sich auf Grund ihrer Fähigkeit, krystallinische Tetrabromide oder flüssige Dibromide zu bilden, in zwei Hauptgruppen teilen, oder, da die Addition von je zwei Atomen Brom durch das Vorhandensein einer doppelten Bildung im Terpen bedingt ist, in Terpene mit ein oder zwei doppelten Bindungen zerlegen. Die erste Klasse besteht aus den Gruppen Pinen und Camphen einerseits, sowie Terpinen

[1] v. Richter, Organische Chemie 1888, p. 540.
[2] Berichte 1886, p. 795.

und Phellandren andererseits, letztere ausgezeichnet durch die Bildung eines Nitrits.

In Anbetracht seines krystallinischen Tetrabromides gehört das Terpen der Massoyrinde, welches von nun ab den Namen „Massoyen“ führen möge, zu der zweiten Klasse, bestehend aus Limonen, Dipenten, Sylvestren, Terpinolen. Es folge eine Tabelle der charakteristischen Merkmale und der wichtigsten Verbindungen dieser Terpene; zur Vergleichung sind die gleichen Daten des Massoyens hinzugefügt.

	Massoyen	Limonen	Dipenten	Sylvestren	Terpinolen
Siedepunkt	172°	175—177°	181—182°	176—177°	185—190°
Spez. Gewicht . . .	0,8581	0,846	0,85384	0,8510	
	b. 18°	b. 20°	b. 16°	b. 16°	?
Optische Aktivität	rechts drehend	teils rechts, teils links drehend	inaktiv	rechts drehend	?
$C_{10}H_{16}Br_4$	93°	104—105°	124—125°	135°	116°
$C_{10}H_{16}NOCl$	98°	103°	101—102°	106—107°	
$C_{10}H_{16}NOClHCl$ . .	107°	113—114°			
	flüssig	flüssig			
$C_{10}H_{16}HCl$	p. sp. 0,9590	0,98			
	b. 15°	b. ?°			
$C_{10}H_{16}2HCl$	50°	50°	50°	72°	50°
$C_{10}H_{16}2HBr$	64°	64°	64°	72°	64°
$C_{10}H_{16}2HJ$	78°	77—79°	78—79°	65—67°	77—79°

Die Halogenwasserstoffadditionsprodukte sind zur Beurteilung des Terpens nicht verwendbar. Denn der Anlagerung der Halogenwasserstoffe mufs eine molekulare Umlagerung der Terpene mit einziger Ausnahme des Sylvestrens vorangehen. Während nämlich die Bromide und Nitrosochloride die optische Aktivität ihrer Stammterpene bewahren, sind die Halogenwasserstoffadditionsprodukte selbst optisch aktiver Terpene dagegen stets inaktiv. Die verschiedenen Terpene geben daher übereinstimmende Produkte, und bei ihrer Zersetzung durch Natriumacetat oder Anilin scheidet sich nicht das ursprüngliche Terpen, sondern Dipenten ab.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, kann bei der Vergleichung des Massoyens mit den anderen Terpenen allein das Limonen in Betracht kommen. Es ist demnach jetzt die Frage zu entscheiden: Ist Massoyen und Limonen identisch oder nicht? Die Frage mufs in letzterem Sinne

beantwortet werden; Massoyen ist aus folgenden Gründen als ein von Limonen verschiedenes und daher neues Terpen zu betrachten.

Niemals wurde ein Tetrabromid mit einem höheren oder niederen Schmelzpunkt als 93° erhalten, selbst auch nicht, als einmal das bromierte Terpen nur 86 Proz. Kohlenstoff enthielt, also noch bedeutend verunreinigt war. Ebenso konstant verschieden zeigten sich die Schmelzpunkte des Nitrosochlorids und des Nitrosochlorid-Hydrochlorids. Die Erniedrigung der Schmelzpunkte von 104° auf 93° beim Tetrabromid, von 103° auf 99°, von 113° auf 107° bei den Nitrosochloridverbindungen kann also unmöglich Verunreinigungen zugeschrieben werden, sie mufs vielmehr durch die verschiedene Natur des Massoyens hervorgerufen sein.

Als den schlagendsten Beweis für die Verschiedenheit des Massoyens und Limonens halte ich ihr Verhalten gegen Hitze im zugeschmolzenen Rohre. Limonen invertiert sich leicht und vollständig zu Dipenten und verliert schon durch Erhitzen auf 200° seine optische Aktivität. Massoyen dagegen wird, wie wir gesehen haben, selbst durch sechsstündiges Erhitzen auf 260 bis 280° nur zum geringen Teil invertiert, ohne die optische Aktivität einzubüfsen.

Konstitution des Massoyens.

Über die Konstitution des Massoyens läfst sich mit Sicherheit nur das angeben, dafs seine Molekel enthält:

1. Die Gruppen C_3H_7 und CH_3, bewiesen durch die Überführung in Cymol.

2. Zwei doppelte Bindungen, bewiesen durch das Vierfachbromadditionsprodukt.

3. Ein asymetrisches Kohlenstoffatom, auf Grund seiner optischen Aktivität, gemäfs der Hypothese von Le Bel und van t'Hoff.

Zweiter Bestandteil des Massoyrindenöls: Safrol.

Bei der unter einem Druck von 10 mm fortgesetzten Destillation wurden erst alle bis 90°, dann die von 90° bis ungefähr 122° übergehenden Anteile aufgefangen.

Die Verbrennung der ersteren ergab, dafs sie noch zum weitaus gröfsten Teil aus Terpen bestanden, denn

0,1642 g Substanz gaben 0,503 g CO_2, 0,1646 g H_2O,
d. i. C = 83,55 Proz., H = 11,16 Proz.

Die zweite Fraktion dagegen gab eine tiefblaue Eisenchloridreaktion, war also schon eugenolhaltig. Letzteres wurde durch Ätzbaryt völlig abgetrennt.

Es wurde versucht, mit Hilfe des von Brühl konstruierten Ausfrierungsapparates eine Trennung der Bestandteile der Fraktion zu erreichen. In einer Kältemischung zeigte sich jedoch keinerlei Festwerden. Als aber der Cylinder mit fester Kohlensäure umgeben wurde, erstarrte der Inhalt bald zu einer weifsen krystallinischen Masse, von der sich nur eine geringe Menge nicht erstarrten Öles absaugen liefs, welche sich als Terpen auswies.

Die Krystalle stellten lange, feine Nadeln dar, hielten sich aber an der Luft nur kurze Zeit. Die schmelzende Krystallmasse wurde in drei Teilen aufgefangen, so dafs No. I das zuerst geschmolzene, No. III den Anteil enthielt, der sich am längsten fest erhalten hatte. Die Elementaranalyse ergab jedoch keinen grofsen Unterschied in der Zusammensetzung der einzelnen Teile:

0,2256 g Substanz No. I ergaben 0,6263 g CO_2, 0,1752 g H_2O.
0,2172 g Substanz No. II ergaben 0,6149 g CO_2, 0,1753 g H_2O.
0,1882 g Substanz No. III ergaben 0,5252 g CO_2, 0,1371 g H_2O.

	I.	II.	III.
C	75,72 Proz.	77,21 Proz.	76,1 Proz.
H	8,65 „	8,99 „	8,11 „

Die Teile wurden deshalb wiederum vereinigt und bei einem Drucke von 11 mm mit Natrium behandelt, wobei eine lebhafte Gasentwickelung auftrat, welche nach etwa 15stündigem Einwirken des Natriums aufhörte. Bei der darauf folgenden Destillation unter gleichem Drucke ging bei 104° eine wasserhelle, nach Sassafras riechende Flüfsigkeit über. Unter gewöhnlichem Druck siedete dieselbe bei 232 bis 233°. Mit Eisenchlorid wurde keine Farbenreaktion erhalten; selbst schmelzendes Natrium wirkte nicht mehr ein.

Das spez. Gewicht war bei 20° C. 1,0713.

Die Elementaranalyse ergab:

I. 0,2101 g Substanz 0,5714 g CO_2, 0,1182 g H_2O,
II. 0,2337 g Substanz 0,6361 g CO_2, 0,1327 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	74,05 Proz.	74,17 Proz.	74,23 Proz.
H	6,19 „	6,26 „	6,32 „

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat trat deutlich der Geruch nach Piperonal auf.

Der isolierte Körper war demnach als Safrol $C_6H_3\begin{cases}C_3H_5\\O\\O\end{cases}>CH_2$ gekennzeichnet.

Bromderivate des Safrols.

Das so erhaltene Safrol, sowie von Schimmel & Co. bezogenes, wurden zu einer Reihe von Bromierungsversuchen verwandt. Mit Bromierung von Safrol haben sich bisher Grimaux und Ruotte[1] und gleichzeitig Schiff[2] beschäftigt. Von ihnen ist ein Bromid erhalten worden, welchem die Formel $C_6H_5Br_5O_2$ beigelegt wird. Dasselbe soll, wie angegeben wird, nur substituiertes, nicht addiertes Brom enthalten. Es ist krystallinisch und schmilzt bei 169 bis 170°.

Die Konstitution des Safrols war den oben Genannten noch nicht bekannt.

Die im Safrol enthaltene Gruppe $C_3H_5(CH_2, CH:CH_2)$ ist an erster Stelle befähigt, zwei Atome Brom zu addieren. Ehe diese Addition nicht vor sich gegangen ist, ist eine Substitution eines Wasserstoffatoms dieser Gruppe ausgeschlossen. Da nun angeblich alle 5 Atome Brom substituiert sein sollen, so bliebe für das Bromid nur die Formel:

$$C_6Br_3\begin{cases}C_3H_5\\O\\O\end{cases}>CBr_2$$

Die grofse Unwahrscheinlichkeit dieser Formel und einer Substitution, bevor die doppelte Bindung der Allylgruppe gesättigt ist, veranlafste mich zu folgenden Versuchen, welche zur Auffindung einer Reihe neuer Bromide des Safrols führten.

Eine stark gekühlte, ätherische Lösung von Safrol wurde tropfenweise mit Brom versetzt, wobei Dämpfe von Bromwasserstoff, aber nicht in allzu grofser Menge, auftraten. Als die Aufnahme von Brom träger wurde, wurde das Produkt mit Alkohol aufgenommen, wobei sich sofort ein schweres Öl abschied, welches selbst in kochendem Alkohol nur schwer löslich war und sich beim Erkalten desselben sofort wieder ölig abschied. Wurde jenes Öl jedoch in sehr viel Alkohol gelöst, so fielen nach etwa 12stündigem Stehen schneeweifse, faserige, büschelförmig

[1] Annalen 152, p. 80.
[2] Berichte 17, p. 1940.

aneinander schliefsende Krystalle aus, welche, mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 54° hatten.

Dieselben wurden mit chromsaurem Blei verbrannt:

I. 0,312 g gaben 0,3419 g CO_2, 0,0654 g H_2O,
II. 0,3227 g gaben 0,3529 g CO_2, 0,0666 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_9Br_3O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	29,94 Proz.	29,88 Proz.	29,83 Proz.
H	2,25 „	2,33 „	2,30 „

Alle Chlor- und Bromverbindungen der aromatischen Reihe nun, welche das Halogen im Kern enthalten, zeichnen sich durch grofse Beständigkeit aus und tauschen das Chlor oder Brom nur sehr schwer aus, etwa durch Schmelzen mit Ätzkali.[1] Wässerige oder alkoholische Kalilauge wirkt auf Haloidderivate der Benzolreihe nur ein, wenn das Haloid in der Seitenkette ist. Befindet es sich dagegen im Kern, so tritt es lediglich dann mit der Kalilauge in Wechselwirkung, wenn es neben einer Nitrogruppe befindlich ist. Wir haben also ein bequemes Mittel an der Hand, um zu erkennen, ob das Halogen in den Kern oder an einer Seitenkette eingetreten ist.

Um die Art, in welcher das Brom im vorliegenden Bromide enthalten ist, festzustellen, wurde frisch bereitete alkoholische Kalilauge mit der alkoholischen Lösung von 25 g Bromid eine Viertelstunde lang am Rückflufskühler gekocht. Beim Abkühlen schied sich ein weifses Pulver aus, ca. 14 g, welches sich als Bromkalium auswies. Der vom Alkohol befreite flüssige Rückstand wurde unter einem Druck von 18 mm destilliert, wobei er bei 185° bis 190° als etwas gelblich gefärbte, süfslich riechende Flüssigkeit überging, deren Verbrennung ergab von

I. 0,3288 g Substanz 0,6035 g CO_2, 0,1286 g H_2O,
II. 0,24 g Substanz 0,4381 g CO_2, 0,0898 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_9BrO_2$:	Gefunden: I.	II.
C	49,8 Proz.	49,94 Proz.	49,78 Proz.
H	3,744 „	4,35 „	4,16 „

Die erhaltenen 14 g Bromkalium entsprechen aber zwei Atomen Brom der angewandten Menge. Es ist also damit der Beweis erbracht,

---

[1] Beilstein, Handwörterbuch d. organ. Chemie 1883 I, p. 64 u. 76.

dafs die erhaltenen Krystalle 2 Atome Brom addiert und 1 Atom Brom im Kern substituiert enthalten, dem Bromid somit die Formel zukommt:

$$C_6H_2Br\begin{cases}CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br\\ O\\ O\end{cases}>CH_2$$

und dem aus diesem durch Reduktion entstandenen Bromid die Formel:

$$C_6H_2Br\begin{cases}C_3H_5\\ O\\ O\end{cases}>CH_2$$

Zweitens wurde Safrol, ohne es mit einem Lösungsmittel zu verdünnen, direkt bromiert. Die Reaktion war anfangs sehr heftig und das Brom wurde unter lebhafter Entwickelung von Bromwasserstoffdämpfen fast explosionsartig und unter so starker Erhitzung aufgenommen, dafs eine anhaltende Kühlung durch eine Kältemischung nötig war. Als die Einwirkung nachliefs, wurde etwas auf dem Wasserbade erwärmt, noch Brom hinzugefügt, das zähflüssige Produkt über Nacht stehen gelassen, sodann die dunkelrot gefärbte Masse mit Alkohol gewaschen und schliefslich in heifsem Alkohol gelöst. Nach ca. 36 Stunden haben sich weifse, körnige Krystalle ausgeschieden, welche beim Umkrystallisieren als zarte, rosettenförmig aneinandergelagerte Täfelchen ausfielen und bei 87° schmolzen.

Die Verbrennung derselben ergab überraschenderweise folgende Resultate:

I. 0,4217 g Substanz lieferten 0,4628 g CO_2, 0,0901 g H_2O,
II. 0,411 g Substanz lieferten 0,4552 g CO_2, 0,0842 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_9Br_3O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	29,94 Proz.	29,93 Proz.	30,20 Proz.
H	2,25 „	2,37 „	2,28 „

Demnach ist dieses bei der direkten Bromierung erhaltene Bromid ebenfalls ein Tribromid und mit dem vorigen isomer. Die Isomerie kann lediglich darauf beruhen, dafs die durch ein Atom Brom erfolgte Substitution eines Wasserstoffatoms an einer anderen Stelle als beim ersten Bromid vor sich gegangen ist. Die Bromierung war, wie schon bemerkt, unter grofser Erhitzung an der Stelle des einfallenden Broms erfolgt. Wirkt aber das Haloid in höherer Temperatur, so geht es bei den

Benzolderivaten in die Seitenkette.[1] Für die Annahme, dafs eine Bromierung der Seitenkette erfolgt ist, spricht ferner der höhere Schmelzpunkt des zweiten Produktes, wie z. B. analog C_6H_4Cl, CH_3 bei 157°, $C_6H_5CH_2Cl$ dagegen bei 176° siedet, ebenso C_6H_4Cl, C_2H_5 bei 179°, $C_6H_5C_2H_4Cl$ bei 200°.

Schliefslich wurde der Versuch gemacht, das aus dieser Verbindung durch alkoholische Kalilauge abgespaltene Brom gewichtsanalytisch zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurden 1,246 g Substanz mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge gekocht, die Masse mit Wasser aufgenommen, durch verdünnte Salpetersäure gesättigt und mit Silberlösung gefällt. Es wurden so erhalten 1,5342 g Bromsilber, welcher Menge 52,44 Proz. der angewandten Substanz entsprechen. Wenn Substitution im Kern erfolgt wäre, hätten nur 33,88 Proz. abgespalten werden können.

Dem Bromid kommt demnach folgende Formel zu:

$$C_6H_3 \begin{cases} CHBrCHBrCH_2Br \\ O \\ O \end{cases} > CH_2$$

Um allgemein zu zeigen, dafs einer Substitution erst die Addition von Brom an die Allylgruppe vorhergeht, wurde zu einer Chloroformlösung von 10 g Safrol 9,54 g Brom, in Chloroform gelöst, hinzugefügt. Es trat sofortige Entfärbung ein, ohne eine Spur von Bromwasserstoffbildung. Das Produkt destillierte unter einem Druck von 22 mm vollständig bei 215° als wasserhelles, etwas schwerflüssiges Öl, welches angenehm süfs, fast wie Safrol riecht, über. Die Destillation wurde unter gleichem Druck mehrmals wiederholt, ohne dafs sich der Siedepunkt änderte oder sich irgend welche Zersetzung zeigte; auch an der Luft ist das Bromprodukt beständig.

Die Verbrennung lieferte folgende Werte: von

I. 0,4344 g Substanz 0,6076 g CO_2, 0,1311 g H_2O,
II. 0,2234 g Substanz 0,3103 g CO_2, 0,067 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}Br_2O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	37,28 Proz.	38,18 Proz.	38,88 Proz.
H	3,11 „	3,36 „	3,34 „

Die Addition war also eine völlig glatte.

[1] Beilstein, Handbuch I, p. 76.

In einer Kältemischung wurde die Flüssigkeit zwar syrupartig dick, zeigte aber ebenso wie nach längerem Stehen keine Spur von Krystallisation.

Mit alkoholischer Kalilauge läfst sich dem Bromide leicht das Brom entziehen.

Formel des flüssigen Bromids:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_2CHBrCH_2Br\\ O\\ O\end{cases}>CH_2$$

Um endlich zu dem Pentabromide zu gelangen, wurde Safrol in Brom geträufelt, 24 Stunden mit überschüssigem Brom stehen gelassen, der erhaltene harzartige Körper mit Wasser und Alkohol gewaschen und in viel heifsem Alkohol, in welchem er sehr schwer löslich ist, gelöst. Nach längerem Stehen schieden sich Öltröpfchen ab, welche allmählich krystallinisch erstarrten. Die so erhaltenen Krystalle wurden mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert. Dieselben fühlten sich, selbst nach öfterer Reinigung, fettig an und hafteten etwas an einander. Sie schmolzen bei 168°.

Die Verbrennung ergab von

I. 0,3014 g Substanz 0,2481 g CO_2, 0,0415 g H_2O,
II. 0,3773 g Substanz 0,327 g CO_2, 0,0498 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_7O_2Br_5$:	von Schiff	Gefunden: I.	II.
C	21,47 Proz.	22,65 Proz.	22,45 Proz.	22,57 Proz.
H	1,25 „	1,75 „	1,53 „	1,47 „

Über die Identität meines Pentabromids mit demjenigen, welches Schiff, Grimaux und Ruotte erhalten haben, kann demnach kein Zweifel bestehen.

Mit alkoholischer Kalilauge gekocht gibt dieses Bromid leicht Brom ab. Es ist hier also nicht lediglich Substitution erfolgt, sondern die von Anfang an wahrscheinliche Addition zweier Atome Brom an die Allylgruppe ist in der That eingetreten.

Auf Grund der Ergebnisse, welche die direkte Bromierung des Safrols oben geliefert hatte, sowie analoger Bromverbindungen, welche

vom Eugenol erhalten worden sind,[1] wird dem Pentrabromid folgende Formel zukommen:

$$C_6HBr_2 \begin{cases} CHBrCHBrCH_2Br \\ O \\ O \end{cases} > CH_2$$

Dritter Bestandteil des Massoyrindenöls: Eugenol.

Der Hauptbestandteil des Massoyrindenöls, mindestens 80 Proz. desselben ausmachend, geht unter 10 mm Druck von 122° bis 124° über (bei 20 mm 133°). Derselbe erstarrt mit Ätzbaryt zu einer blätterigen Krystallmasse, welche ausgewaschen und mit der entsprechenden Menge Salzsäure zersetzt, bei gewöhnlichem Druck eine bei 246 bis 247° übergehende, wasserhelle, sich an der Luft nach einiger Zeit gelblich färbende Flüssigkeit liefert.

Die Elementaranalyse ergab von

I. 0,2067 g Substanz 0,5528 g CO_2, 0,133 g H_2O,
II. 0,2298 g Substanz 0,6166 g CO_2, 0,1526 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	73,16 Proz.	72,92 Proz.	73,18 Proz.
H	7,334 „	7,33 „	7,39 „

Es sind bisher 3 Körper mit der Formel $C_{10}H_{12}O_2$ aufgefunden worden, welche hier in Betracht kommen können: das Eugenol, das Isoeugenol, und in jüngster Zeit von Gildemeister und Bertram[2] das Betelphenol. Den drei Isomeren kommen folgende Strukturformeln zu:

Eugenol: $C_6H_3 \begin{cases} CH_2CH:CH_2 & 1 \\ OCH_3 & 3 \\ OH & 4 \end{cases}$

Isoeugenol: $C_6H_3 \begin{cases} CH:CHCH_3 & 1 \\ OCH_3 & 3 \\ OH & 4 \end{cases}$

Betelphenol: $C_6H_3 \begin{cases} CH_2CH:CH_2 & 1 \\ OH & 3 \\ OCH_3 & 4 \end{cases}$

Es folge eine Tabelle der charakteristischen Merkmale dieser drei Körper:

---

[1] Chasanowitz und Hell, Berichte 18, p. 824.
[2] Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 39, p. 350.

	Siede-punkt	Spez. Gewicht	Farbenreaktion mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung	Schmelz-punkt der Benzoyl-verbindung
Eugenol	247—249°	1,072 b. 15°	Dunkelblau, auf Ammoniakzusatz schmutzigrot.	69—70°
Isoeugenol	258—262°	1,080 b. 16°	Hellgrün, auf Ammoniakzusatz dunkelviolett.	159—160°
Betelphenol....	254—255°	1,067 b. 15°	Intensiv blaugrün.	49—50°

Der vorliegende Körper siedet bei 247°, hat das spez. Gewicht 1,0719 bei 15°, gibt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine dunkelblaue, auf Ammoniakzusatz in dunkelrot übergehende Farbenreaktion. Er ist also mit dem Eugenol identisch. Mit übermangansaurem Kali vorsichtig oxydiert, zeigte sich der charakteristische Vanillengeruch.

Bemerkenswert ist, dafs das bei Minderdruck destillierte Eugenol anfangs einen nur sehr schwachen Nelkengeruch hat. Dieser wird jedoch, je länger das Eugenol an der Luft steht und je mehr es sich färbt, desto deutlicher. Der Geruch nach Nelken scheint also nicht so sehr dem Eugenol, als vielmehr einem bisher noch nicht charakterisierten Oxydations- oder Zersetzungsprodukte des Eugenols anzugehören. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, bei welcher stets eine geringe Zersetzung erfolgt, ist der Geruch schon von Anfang an intensiver. Ganz altes, schon dunkelrot gefärbtes Eugenol hat einen geradezu stechenden Nelkengeruch.

Den besten Beweis, dafs der im Massoyrindenöl enthaltene Hauptbestandteil Eugenol ist, gibt die Benzoylverbindung.

Darstellung des Benzoyleugenols.

50 g Eugenol wurden mit 40 g Benzoylchlorid kurze Zeit am Rückflufskühler auf 180° erhitzt und die abgekühlte Flüssigkeit mit Alkohol versetzt. Nach einiger Zeit setzte sich eine kompakte Krystallmasse ab, welche mit Alkohol gewaschen und aus solchem mehrmals umkrystallisiert wurde, wobei harte, stäbchenförmige Krystalle ausfielen

Die Elementaranalyse gab von

I. 0,2098 g Substanz 0,5794 g CO_2, 0,1119 g H_2O,

II. 0,2 g Substanz 0,5548 g CO_2, 0,1087 g H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3$:	Gefunden: I.	II.
C	76,12 Proz.	75,4 Proz.	75,66 Proz.
H	5,97 „	5,94 „	6,05 „

Die Krystalle stellen also in der That Benzoyleugenol

$$C_6H_3\begin{cases}C_3H_5\\OCH_3\\OC_6H_5CO\end{cases}$$

dar. Das Benzoyleugenol schmilzt aber genau bei 69,5°, wodurch die Identität unseres Körpers mit

$$C_6H_3\begin{cases}CH_2CH:CH_2 & 1\\OCH_3 & 3\\OH & 4\end{cases}$$

völlig bewiesen ist.

Das erhaltene Benzoyleugenol wurde zu einer Bromierung benutzt. Dasselbe ist in Äther leicht löslich; als die ätherische Lösung bromiert wurde, fielen auf einmal durch die ganze Flüssigkeit Krystalle aus Beim Umkrystallisieren aus heifsem Alkohol schied sich das Bromid in zarten, stark glänzenden Blättchen aus.

Dieselben schmolzen bei 97° und ergaben bei der Verbrennung:

I. 0,313 g Substanz 0,5506 g CO_2, 0,1082 g H_2O,
II. 0,3278 g Substanz 0,5751 g CO_2, 0,1131 g H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3Br_2$:	Gefunden: I.	II.
C	47,67 Proz.	47,98 Proz.	47,84 Proz.
H	3,74 „	3,85 „	3,84 „

Bei der Bromierung zeigten sich keinerlei Bromwasserstoffdämpfe, mit alkoholischer Kalilauge gekocht wird der Verbindung das Brom wieder entzogen.

Das neue Bromid ist also lediglich ein Additionsprodukt, in dem die doppelte Bindung in der Allylgruppe durch Anlagerung von zwei Atomen Brom aufgehoben ist; dem Bromid kommt somit die Formel zu:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_2CHBrCH_2Br\\OCH_3\\OC_6H_5CO.\end{cases}$$

Darstellung des Eugenoläthyläthers.

17 g Kalihydrat wurden in Alkohol gelöst und mit 50 g Eugenol versetzt, das sich sofort bildende Eugenolkalium mit 50 g Jodäthyl

längere Zeit im Wasserbade am Rückflufskühler erhitzt, die sich bildende ölige Schicht mit dem Scheidetrichter abgehoben und destilliert. Bei 252° ging eine wasserhelle Flüssigkeit über, welche mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion gab, also eugenolfrei war.

Die Elementaranalyse ergab von

I. 0,2429 g Substanz 0,6625 g CO_2, 0,1779 g H_2O,
II. 0,2273 g Substanz 0,6223 g CO_2, 0,1684 g H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	74,97 Proz.	74,4 Proz.	74,68 Proz.
H	8,35 „	8,16 „	8,24 „

Die Flüssigkeit stellt also den Eugenoläthyläther dar.

Derselbe wurde in ätherischer Lösung bromiert. Die sich bildenden Krystalle stellten nach mehrmaligem Umkrystallisieren seidenartig glänzende, feine Fasern dar, welche büschelförmig aneinander safsen.

Die Verbrennung lieferte von

I. 0,2869 g Substanz 0,3512 g CO_2, 0,090 g H_2O,
II. 0,2966 g Substanz 0,365 g CO_2, 0,0958 g H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{15}O_2Br_3$:	Gefunden: I.	II.
C	33,42 Proz.	33,38 Proz.	33,56 Proz.
H	3,49 „	3,49 „	3,59 „

Der Schmelzpunkt des Tribromides lag genau bei 92°.

Wassermann hat beim Bromieren einer stark gekühlten ätherischen Lösung von Eugenoläthyläther ebenfalls seideglänzende Nadeln erhalten, welche die gleiche Zusammensetzung wie die obigen haben, aber schon bei 80° schmelzen.[1] Es liegt hier also eine Isomerie vor, deren Art noch festzustellen ist, welche aber wohl der bei den Tribromiden des Safrols vorkommenden ähnlich sein dürfte.

Andere im Massoyrindenöl vorkommende Körper.

Bei der Behandlung der durch Ätzbaryt bereits vom Eugenol befreiten Fraktion von 90 bis 122° mit Natrium zeigte sich, wie schon erwähnt, eine lebhafte Gasentwickelung und nach dem Abdestillieren des

[1]) Annalen 179, p. 384.

als Safrol erkannten Bestandteils hinterblieb ein gelbliches Pulver. Dieses wurde in Wasser gelöst, mit Phosphorsäure zersetzt, mit Äther ausgezogen, getrocknet und destilliert. Bei 17 mm Druck ging die erhaltene Flüssigkeit von 100 bis 115° über, der Hauptmenge nach bei 108°. Das Destillat war wasserhell, etwas dickflüssig und hatte einen auffallenden Kreosotgeruch. An der Luft stehen gelassen, färbte es sich schnell dunkel und verharzte allmählich. Mit Eisenchlorid erhielt ich eine schmutzig grüne Farbenreaktion.

Die geringe Menge dieser phenolartigen Körper, 3 kg Öl lieferten ca. 10 g, verbot eine Trennung und Bestimmung ihrer Zusammensetzung.

Die Verbrennung des Gesamtdestillats ergab von

0,1539 g Substanz 0,4362 g CO_2 = 77,3 Proz. C, 0,1438 g H_2O = 10,405 Proz. H.

Der Destillationsrückstand.

Bei der Destillation färbte sich die gegen Schluss derselben im Destillationskolben bleibende Flüssigkeit tiefgelb bis braun. Diese bei der Destillation von 4 kg erhaltenen Reste wurden vereinigt und aus ihnen noch alles bei 20 mm Druck von 135° bis 145° Übergehende abdestilliert.

Das Destillat erwies sich als reines Eugenol. Denn

0,2268 g Substanz gaben 0,6062 g CO_2, 0,1528 g H_2O,
d. i. C = 72,9 Proz.; H = 7,50 Proz.

Auch die Verbrennung des jetzt noch übrig bleibenden, zähflüssigen braunen Rückstandes ergab, dafs in demselben Eugenol oder ein Polymerisationsprodukt desselben, nicht aber ein Körper von anderer Zusammensetzung in belangreicher Menge vorhanden sein könne. Denn

0,2375 g Substanz gaben 0,6422 g CO_2, 0,1631 g H_2O,
d. i. C = 73,74 Proz.; H = 7,64 Proz.

Es war nun von mir beobachtet worden, dafs völlig reines, aus Eugenolbaryum erhaltenes Eugenol, selbst wenn es unter Minderdruck destilliert wurde, stets einen geringen bräunlichen Destillationsrückstand hinterliefs.

Beim Eugenoläthyläther ist es aber eine bekannte Thatsache, dafs er sich bei der Destillation stets in geringer Menge polymerisiert[1] und feine Sternchen bildet.

Auch der Destillationsrückstand unseres Öles zeigte sich unter dem Mikroskope mit winzigen Sternchen und Stäbchen durchsetzt, welche also höchst wahrscheinlich das Analogon des beim Eugenoläthyläther erhaltenen Polymerisationsproduktes sein werden.

Der Rückstand ist demnach als erst durch die Destillation entstanden anzunehmen und auf die Veränderungen zurückzuführen, welche Eugenol bei höherer Temperatur erleidet.

Zusammenfassung der Resultate.

Durch die vorhergehenden Untersuchungen sind als Bestandteile des Massoyrindenöls festgestellt worden:

1. Ein Terpen, $C_{10}H_{16}$, Massoyen, welches mit den von Wallach beschriebenen Terpenen nicht übereinstimmt, sich also als ein neues, bisher nicht bekanntes Terpen darstellt.

2. Safrol. Von diesem sind folgende neue Bromide dargestellt worden:

$$C_6H_3 \begin{cases} CH_2CHBrCH_2Br \\ O \\ O \end{cases} > CH_2$$

flüssig, siedet bei 22 mm bei 215°.

$$C_6H_2Br \begin{cases} CH_2CHBrCH_2Br \\ O \\ O \end{cases} > CH_2$$

faserige Krystalle, Schmelzpunkt 54°.

$$C_6H_2Br \begin{cases} CH_2CH:CH_2 \\ O \\ O \end{cases} > CH_2$$

flüssig, siedet bei 18 mm bei 185° bis 190°.

$$C_6H_3 \begin{cases} CHBrCHBrCH_2Br \\ O \\ O \end{cases} > CH_2$$

Täfelchen, Schmelzpunkt 87°.

---

[1]) Wassermann, Annalen 179, p. 375.

Ferner bewiesen, dafs das Pentabromid eine andere als bisher angenommene Formel hat.

3. Eugenol, und zwar das der Formel

$$C_6H_3 \begin{cases} CH_2CH:CH_2 & 1 \\ OCH_3 & 3 \\ OH & 4 \end{cases}$$

entsprechende.

Neu dargestellt wurden das Dibrombenzoyleugenol

$$C_6H_3 \begin{cases} CH_2CHBrCH_2Br \\ OCH_3 \\ OC_6H_5CO \end{cases}$$

und ein Tribromid des Eugenoläthyläthers mit dem Schmelzpunkt 92°.

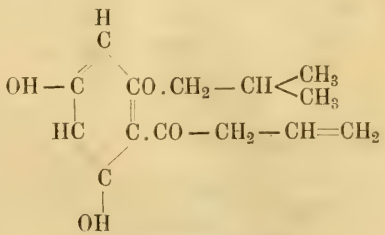
4. Geringe Mengen kreosotartiger Körper.

Nachtrag zu p. 20, Filicin.

Von Professor Dr. P. C. Plugge.

Nach Einsendung meines Manuskriptes an die Redaktion dieses Archivs wurde meine Aufmerksamkeit noch auf eine Mitteilung von Hugo Schiff gelenkt *„Zur Konstitution der Filixsäure“* (Annalen der Chemie vom 12. Sept. 1889, p. 339).

Die Korrektur dieser Bogen gestattet mir, hier nur noch zu erwähnen, dafs Schiff zu folgendem Schlufs gelangte: „Nach dem im Vorhergehenden Erörterten wäre also die Filixsäure weder eine Säure, noch ein Derivat eines Dioxynaphtochinons, wie Dacomo in ungerechtfertigter Weise annimmt, sondern sie wäre:



Butyrophloroglucyl-Allyl-Keton.“

Dafs mit diesem Körper, in welchem zwei OH-Gruppen am Benzolkern gebunden vorkommen, die Rotfärbung nicht auftritt, ist in vollkommener Übereinstimmung mit meiner Ansicht, und fällt damit, wie ich schon vermutete, die einzige (scheinbare) Ausnahme von der sub 2d erwähnten Regel.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

Eingegangene Beiträge.

F. A. Flückiger: Gegenwärtiger Stand unserer Kenntnis des Curare.
M. Landsberg: Über das ätherische Öl von *Daucus Carota*.
E. Schmidt u. W. Kerstein: Über das Hydrastin.
C. Siebert: Über die Bestandteile von *Scopolea atropoides*.
C. Siebert: Notiz über *Anisodus luridus*.
F. Selle: Die Alkaloide der Wurzel von *Stylophoron diphyllum*.
F. Selle: Über die Alkaloide von *Chelidonium majus*.

AUGUST NELL, CHEMNITZ,

Fabrik baumwollener Tricot-Schlauch-Binden.

Lieferant für Kriegsministerien, Krankenhäuser, Ärzte, Apotheker.

Bewährtes, unerreichtes Fabrikat.

Probesendungen bereitwilligst.

EMSER PASTILLEN

der Königl. Brunnenverwaltung Ems mit und ohne Plombe empfiehlt zu den billigsten Concurrenzpreisen

Apotheker O. Opdenhoff's Nachfolger,
Inh. Ed. Schreiner, Apotheker,
CÖLN, Domstr. 8.
Mineralwasser- u. medicin. Weinhandlung en gros,
Lager aller pharmac. u. diätet. Präparate.

Neuer Verlag von Robert Oppenheim in Berlin.

Durch alle Buchhandlungen, auch zur Ansicht, zu beziehen: [6]

Lehrbuch der Technischen Chemie

von

Dr. H. Ost

Prof. d. techn. Chemie a. d. techn. Hochschule Hannover.

Mit geg. 200 Abbild. im Text u. 4 Taf.
42 Bogen gr. 8°.
Preis vollständig geh. M. 13,—, geb. M. 14,50.
Soeben ausgegeben Bogen 1—36.
Preis M. 11,—.
Schluss „Metallurgie" Bogen 37-42 folgt bis spätestens Ostern 1890.

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämtlicher Gefäße u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefäße. [1]

Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franko.

Warmbrunn, Quilitz & Co.

40. Rosenthalerstrasse 40.

BERLIN, C.

Neu!

Perkolator aus emaill. Eisenblech, in zwei Grössen. [2]
Pastillenstecher neuester Konstruktion.
Taschen-Spuckflaschen für Hustende nach Dettweiler.
Carbolsäureflaschen und -Messgefässe.
Mischflaschen, Spülkannen (Irrigateurs) von Glas und Blech, vorschriftsmässige Thermometer und sonstige Geräte für Hebammen.

---

[4] **Einwickelpapiere,**
eleg. Farben, 5 Ko. frei ℳ 5.
Oberwesel a. Rh. **Fr. Reusch.**
Rhein- und Moselweine,
eigenes Wachstum.

Extr. Filicis Ph. G. II.
Frisch bereitet.
Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a/Harz. [5]

EINBAND-DECKEN

zum

Archiv der Pharmacie

für 1889

ganz in der bisherigen Ausführung, Kaliko-Decken mit vorgedrucktem Titel und Rückentitel in Goldschrift, können gegen Einsendung von **70 Pf.** in Briefmarken franko bezogen werden

von dem

Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins,
BERLIN SW. 12, Zimmerstrasse 3/4.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 18.

Soeben erschien:

Elemente der forensisch-chemischen Analyse.

Zum Gebrauch bei dem praktischen und theoretischen Unterrichte der Studierenden der Pharmacie u. Chemie und als kurzes Nachschlagebuch

Von Dr. **Joseph Klein,**

Privat-Dozent und Lehrer der pharm. und analyt. Chemie an der technischen Hochschule zu Darmstadt.

8°. Mit 9 Holzschnitten. Gebunden ℳ 2,—.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. Greiss in Berlin.

Band 228, Heft 2.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1890.

Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

Ausgegeben den 1. Februar.

Quilitz &
Strasse 40.

INHALT.

Seite

Ernst Schmidt und **W. Kerstein**, Über das Hydrastin (Mitteilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut zu Marburg.) 49

A. Groos, Über einige Verbindungen des Pyridins mit Quecksilbersalzen 73
(Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium des Professors Naumann in Giefsen.)

F. A. Flückiger, Gegenwärtiger Stand unserer Kenntnis des Curare 78

M. Landsberg, Das ätherische Öl von *Daucus Carota* . . 85
(Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut zu Breslau.)

F. Selle, Die Alkaloide der Wurzeln von *Stylophoron diphyllum* 96
(Mitteilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut zu Marburg.)

Diese Zeitschrift erscheint, in der Regel monatlich einmal, in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang ℳ 12,—.

Alle Beiträge für das „**Archiv**“ sind an die

Archiv-Redaction

Herrn Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder
Herrn Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig,

alle die Inserate u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das

Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins,
Berlin SW. 12, Zimmer-Strafse No. 3/4,

einzusenden.

Eingegangene Beiträge.

G. Kafsner, Über bleisaure Salze des Calciums, Baryums und Strontiums.

A. Tschirch, Indische Studien; über *Strychnos nux vomica*.

E. Groenewold, Über das Aloïn der Barbados-, Curaçao- und Natal-Aloë.

R. Gaze, Über Berberin und Hydroberberin.

(Geschlossen den 28. I. 1890.)

ARCHIV DER PHARMACIE.

228. Band, 2. Heft.

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

19. Über Berberisalkaloide.

(Dritte Mitteilung.[1] Eingegangen den 1. XI. 1889.)

Hydrastin.

I. Allgemeiner Teil.

Von Ernst Schmidt.

Im Aprilheft 1888, p. 326 bis 365, habe ich im Verein mit Herrn F. Wilhelm über eine Reihe von Versuchen berichtet, welche die nahen chemischen Beziehungen darthun, in denen das Hydrastin zu dem Narkotin steht. Über diese Untersuchungen hat Herr M. Freund in dem Dezemberheft 1888 der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft „ein Referat“ geliefert, in welchem er unter anderem anführt:

„Verhalten des Hydrastins gegen oxydierende Agentien. Es wird gezeigt, dafs verschiedene Oxydationsmittel das Alkaloid in derselben Weise zerlegen, wie dies, nach den Untersuchungen von Freund und Will, die Salpetersäure thut. Als neu ist nur die Beobachtung zu verzeichnen, dafs das Hydrastin bei der Behandlung mit Permanganat in alkalischer Lösung Nikotinsäure liefert.“

Ich würde von diesem „Referat“ keinerlei Notiz genommen haben, da es mir gleichgiltig ist, wie Herr M. Freund über meine und meiner Schüler Untersuchungen denkt, bezüglich, es mir ohne Belang erscheint, welches Urteil Herr Freund, im Hinblick auf seine eigenen, den gleichen Gegenstand betreffenden Arbeiten, für angemessen hält über die meinigen zu fällen. Lediglich der Umstand, dafs „jenes Referat“ des Herrn M. Freund in eines der gelesensten chemischen Journale Eingang gefunden hat, veranlafst mich, an dieser Stelle nochmals[2] zu

[1] S. diese Zeitschr. 1887 und 1888.

[2] S. diese Zeitschr. 1888, 346 ff.

erklären, dafs meine, die Beziehungen des Hydrastins zum Narkotin darlegenden Oxydationsversuche zu einer Zeit ausgeführt und auch mitgeteilt[1] sind, wo über die Untersuchungen der Herren M. Freund und W. Will in der Litteratur auch nicht das Geringste vorlag. Es ist mir daher nicht verständlich, wie Herr M. Freund dazu kommt, über die später erschienene ausführliche Beschreibung dieser Versuche in jener sonderbaren Art zu referieren, bezüglich dieselben in einer so eigentümlichen Weise zu interpretieren.

In meiner damaligen Mitteilung (l. c.) sprach ich auf Grund meiner Beobachtungen das Narkotin als ein methoxyliertes Hydrastin an:

Hydrastin $C_{21}H_{21}NO_6$
Narkotin $C_{21}H_{20}(O.CH_3)NO_6$,

stellte jedoch weitere Versuche zur Bestätigung dieser Annahme in Aussicht. Über einen Teil dieser Untersuchungen, welche Herr W. Kerstein[2] auf meine Veranlassung ausführte, erlaube ich mir im Nachstehenden Bericht zu erstatten; über einen weiteren Teil dieser Arbeiten, mit denen ich Herrn F. Schmidt betraute, werde ich demnächst eine ausführliche Mitteilung in dieser Zeitschrift erscheinen lassen.

Nachdem Herr Kerstein zunächst meine Annahme (l. c.), dafs in dem Hydrastinin keine Methoxylgruppe enthalten ist, durch den Versuch bestätigt hatte, schien es mir weiter von Interesse zu sein, untersuchen zu lassen, inwieweit das Hydrastin mit dem Narkotin in dem Verhalten gegen Agentien übereinstimmt, bezüglich in welchen Reaktionen es sich davon unterscheidet. Es hat sich hierbei gezeigt, dafs das Narkotin sich gegen Kaliumpermanganat in alkalischer und in saurer Lösung, sowie gegen Chromsäure entsprechend dem Hydrastin verhält, indem es als Spaltungsprodukte Cotarnin und Opiansäure, bezüglich Hemipinsäure liefert. — Hydrastin liefert unter den gleichen Bedingungen Hydrastinin und Opiansäure, bezüglich Hemipinsäure.

Auch bei der trockenen Destillation im Wasserstoffstrome verhalten sich Hydrastin und Narkotin in gleicher Weise, indem in beiden Fällen Trimethylamin und Mekonin als Zersetzungsprodukte isoliert werden konnten.

Durch Kochen mit Jod in alkoholischer Lösung wird das Hydrastin

[1] Naturforschervers. Berlin 1886 u. diese Zeitschr. 1886, 974.
[2] Inaugural-Dissertation Erlangen 1888.

in analoger Weise gespalten wie das Narkotin. Nach den Untersuchungen von W. Roser[1] zerfällt letztere Base unter diesen Bedingungen im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Narkotin}}{C_{22}H_{23}NO_7} + 6J + H_2O = \underset{\text{Opiansäure}}{C_{10}H_{10}O_5} + C_{12}H_{12}NO_3J \,.\, J_2 + 3HJ,$$

während das Hydrastin nach den Beobachtungen von Herrn Kerstein in folgender Weise gespalten wird:

$$\underset{\text{Hydrastin}}{C_{21}H_{21}NO_6} + 6J + H_2O = \underset{\text{Opiansäure}}{C_{10}H_{10}O_5} + C_{11}H_{10}NO_2J \,.\, J_2 + 3HJ.$$

Roser erhielt allerdings durch Zersetzung obigen Trijodids durch Schwefelwasserstoff zwei Verbindungen, das Jodtarkoninmethyljodid: $C_{11}H_8JNO_3 \,.\, CH_3J$, und das Tarkoninmethyljodid: $C_{11}H_9NO_3 \,.\, CH_3J$, während Herr Kerstein nur Hydrastoninjodid: $C_{11}H_{10}NO_2 \,.\, J$ aus den Reaktionsprodukten des Hydrastins isolieren konnte. Indessen scheint es nicht unwahrscheinlich, dafs auch aus dem Hydrastin unter geeigneten Bedingungen Jodhydrastoninjodid neben Hydrastoninjodid gebildet wird.

Bemerkenswertere Verschiedenheiten zeigen jedoch die aus dem Tarkoninmethyljodid und aus dem Hydrastoninjodid durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd erhaltenen Ammoniumbasen. Während es Roser (l. c.) gelang, durch heftiges Kochen mit Wasser das Tarkoninmethylhydroxyd in Methyltarkoninsäure und Formaldehyd zu spalten:

$$\underset{\text{Tarkoninmethylhydr.}}{C_{11}H_9NO_3 \,.\, CH_3 \,.\, OH} = \underset{\text{Methyltarkonins.,}}{C_9H_{11}NO_3} + CH_2O,$$

konnte Herr Kerstein weder durch Kochen von Hydrastoninhydroxyd mit Wasser, noch durch Erhitzen von Hydrastoninjodid mit Barytwasser eine analoge Spaltung erzielen. Es gewinnt hiernach den Anschein, als ob gerade die CH_2O-Gruppe, welche aus dem Tarkoninmethylhydroxyd als Formaldehyd austritt, entweder in dem Hydrastin, bezüglich in dem Hydrastoninhydroxyd ganz fehlt, oder in denselben fester gebunden ist, als dies im Narkotin, bezüglich im Tarkoninmethylhydroxyd, der Fall ist.

---

[1] Annalen d. Chemie 245, 312 (1888).

Ich behalte mir vor, das Hydrastoninjodid sowohl nach dieser als auch nach anderen Richtungen hin noch weiter zu untersuchen.

Durch Kochen mit Wasser oder mit verdünnter Schwefelsäure wird das Hydrastin nicht zersetzt, während Narkotin nach Hesse[1] unter diesen Bedingungen in Opiansäure und Hydrokotarnin übergeführt wird.

Ein eigentümliches Verhalten zeigt ferner das Hydrastin beim Kochen mit Acetylchlorid, indem hierdurch eine Verbindung gebildet wird, welche aus Alkohol in schön gelbgrün gefärbten Nadeln krystallisiert, deren Lösungen durch eine intensiv blaugrüne Fluorenscenz ausgezeichnet sind. Die Analysen dieser Verbindung führten zwar zu der Formel $C_{21}H_{20}(C_2H_3O)NO_6$, jedoch dürften dieselbe kaum als ein Acetylderivat des Hydrastins anzusprechen sein, da ihr basische Eigenschaften vollständig fehlen. Ob bei der Bildung dieses Körpers eine durch das Vorhandensein einer Aldehydgruppe bedingte Kondensation stattgefunden hat, werden wohl die weiteren Untersuchungen, mit denen ich beschäftigt bin, zeigen. Aus dem Narkotin konnte bisher eine entsprechende Verbindung nicht erhalten werden.

II. Experimenteller Teil.

Von Dr. W. Kerstein.

Das für die vorliegende Arbeit erforderliche Hydrastin habe ich größtenteils direkt aus der Wurzel von *Hydrastis canadensis* dargestellt; einen kleineren Teil isolierte ich aus dem käuflichen Fluidextrakte, aus käuflichem Rohhydrastin und aus Hydrastin des Handels. Hierbei wurde aus Hydrastiswurzel eine Ausbeute von 1,37, aus dem Fluidextrakte von 1,1 und aus dem Rohhydrastin von 38 Proz. erzielt.

Die Darstellung des Hydrastins aus der Hydrastiswurzel gelangte nach den Angaben von F. Wilhelm[2] zur Ausführung. Zur Umkrystallisation des Rohalkaloids diente zunächst Essigäther und später Alkohol. Der Schmelzpunkt (132° C.) und die sonstigen Eigenschaften des reinen Alkaloïds standen im Einklange mit den Angaben von Power, Wilhelm, Eykman, Freund und Will und anderen.

Die Analysen des reinen Hydrastins führten zu der von Eykman aufgestellten und auch von Wilhelm und von Freund und Will bestätigten Formel $C_{21}H_{21}NO_6$.

---

[1] Handwörterbuch d. Chemie IV, 679.

[2] Diese Zeitschr. 1888, p. 331.

1. 0,1985 g Substanz lieferten (bei 100° getrocknet) 0,4795 g CO_2 und 0,1015 g H_2O.
2. 0,1823 g Substanz lieferten 0,4405 g CO_2 und 0,0935 g H_2O.
3. 0,318 g ergaben nach Kjeldahl 3,47 Proz. N.
4. 0,2854 g „ „ „ 3,53 „ „

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C_{21}H_{21}NO_6$:
C	65,80	65,90	—	—	65,78
H	5,68	5,70	—	—	5,48
N	—	—	3,47	3,53	3,63.

A. Salze des Hydrastins.

Obschon von den Salzen des Hydrastins das Hydrochlorid und das Sulfat arzeneilich angewendet, bezüglich zum arzeneilichen Gebrauche empfohlen werden, liegen bisher in der Litteratur keinerlei Angaben über deren Bereitungsweise, Eigenschaften und Zusammensetzung vor.

Diese eigentümliche Erscheinung findet in dem Umstande vielleicht eine Erklärung, dafs die wässerigen, durch Neutralisation von Hydrastin mit den betreffenden Säuren erhaltenen Salzlösungen, sowohl bei dem direkten Eindampfen, als auch beim freiwilligen Verdunsten nur durch scheinende, amorphe, zu weifsem Pulver zerreibliche Massen liefern.

Auch in alkoholischer Lösung wollte es bisher nicht gelingen, die Salze des Hydrastins direkt zur Krystallisation zu bringen. Ich habe daher versucht, diese Verbindungen auf eine andere, im Nachstehenden beschriebene Weise in reiner Gestalt zu isolieren.

Hydrastinhydrochlorid: $C_{21}H_{21}NO_6$, HCl.

Zur Darstellung dieses Salzes löste ich Hydrastin in wasser- und alkoholfreiem Äther und leitete so lange getrocknetes Chlorwasserstoffgas auf die Oberfläche dieser Lösung, als noch eine Abscheidung des Hydrochlorids erfolgte.

Das auf diese Weise gewonnene Hydrastinhydrochlorid bildet, über Schwefelsäure getrocknet, ein weifses, mikrokrystallinisches Pulver, welches in heifsem Wasser und in Chloroform sehr leicht löslich ist.

Die Analyse desselben ergab folgende Daten:

1. 0,1495 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes lieferten nach Carius 0,051 g AgCl.
2. 0,2370 g lieferten 0,081 g AgCl.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{21}H_{21}NO_6$, HCl:
HCl	8,67	8,72	8,70.

Ein Hydrastinhydrochlorid, welches im Laboratorium von Parke Davis & Co. in Detroit dargestellt war, ergab unter den gleichen Bedingungen nur einen Gehalt von 7,90 Proz. HCl.

0,425 g lieferten 0,1325 AgCl.

In dem Aussehen und in dem Verhalten zeigte letzteres Salz keine wesentlichen Verschiedenheiten von dem nach obigen Angaben dargestellten.

Hydrastinhydrobromid: $C_{21}H_{21}NO_6$, HBr.

Das Hydrastinhydrobromid bildet, entsprechend dem Hydrochlorid dargestellt, ein weifses, mikrokrystallinisches Pulver, welches sehr leicht löslich in Chloroform, in Wasser aber etwas schwerer löslich ist als das Hydrochlorid.

Die Analyse des Hydrobromids lieferte folgende Zahlen:

1. 0,330 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,1361 g AgBr.
2. 0,3855 g gaben 0,1530 g AgBr.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{21}H_{21}NO_6$, HBr:
HBr	17,70	17,11	17,45.

Hydrastinhydrojodid: $C_{21}H_{21}NO_6$, HJ.

Das Hydrastinhydrojodid, entsprechend dem Hydrochlorid dargestellt, resultierte als ein gelblich-braunes, mikrokrystallinisches Pulver, welches schwerer in Wasser löslich ist als die beiden vorstehenden Salze.

Die Analyse des Hydrojodids ergab:

1. 0,266 g des Salzes lieferten 0,1231 g AgJ
2. 0,5412 g „ „ „ 0,2480 g „

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{21}H_{21}NO_6$, HJ:
HJ	25,09	25,00	25,04.

Da das Hydrastinhydrojodid in Wasser ziemlich schwer löslich ist, so versuchte ich dasselbe durch Fällung einer wässerigen Lösung des Hydrochlorids mit Jodkaliumlösung zu gewinnen. Das Hydrastinhydrojodid schied sich allerdings hierbei nach einiger Zeit krystallinisch ab,

jedoch konnte es nicht in geeigneter Form isoliert werden, da es sich beim Abfiltrieren zu einer gummiartigen Masse zusammenballte.

Hydrastinsulfat: $C_{21}H_{21}NO_6$, H_2SO_4.

Zur Darstellung des Hydrastinsulfats setzte ich zu einer Lösung von Hydrastin in absolutem Äther so lange tropfenweise Äther, der zuvor mit konz. Schwefelsäure geschüttelt war, als noch ein Niederschlag entstand. Ein Überschufs von schwefelsäurehaltigem Äther ist zu vermeiden.

Das in obiger Weise abgeschiedene Hydrastinsulfat zieht mit grofser Begierde Feuchtigkeit an und verwandelt sich infolgedessen allmählich in eine gummiartige Masse. Dasselbe wurde daher nach der Abscheidung gesammelt, sofort mit wasserfreiem Äther ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse dieses Sulfats ergab folgende Werte:

1. 0,282 g des Salzes lieferten 0,1358 g $BaSO_4$.
2. 0,4822 g „ „ „ 0,2372 g „

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{21}H_{21}NO_6$, H_2SO_4:
H_2SO_4	20,69	20,67	20,37.

Ein von Parke, Davis & Co. in Detroit dargestelltes Hyrastinsulfat, welches ein ähnliches Aussehen besafs wie das Hydrastinhydrochlorid, enthielt nur 17,45 Proz. H_2SO_4.

0,3865 g letzteren Salzes lieferten 0,163 g $BaSO_4$.

Hydrastingoldchlorid: $C_{21}H_{21}NO_6$, $HCl + AuCl_3$.

Das Golddoppelsalz des Hydrastins ist bereits von F. Wilhelm (l. c.) dargestellt und analysiert worden. Ich habe die Darstellung dieser Verbindung wiederholt, da die von Wilhelm ermittelten Daten einen zu niedrigen Goldgehalt ergaben. Das Golddoppelsalz des Hydrastins wurde durch Fällung der salzsauren Lösung des Alkaloids durch Goldchlorid im Überschufs nur als amorpher, orangegelber Niederschlag erhalten, der nicht in krystallisierte Form übergeführt werden konnte. Obschon der Schmelzpunkt des von mir dargestellten Doppelsalzes höher lag, als er von Wilhelm beobachtet wurde — bei 116° trat Zusammensintern, bei 132° Schmelzen ein —, ergaben doch die Goldbestimmungen einen zu niedrigen Goldgehalt, gleichgiltig ob zuvor das Doppelsalz bei 100° C. oder im luftverdünnten Raume getrocknet wurde.

1. 0,1825 g des getrockneten Golddoppelsalzes lieferten 0,0482 g Au.
2. 0,2566 g lieferten 0,068 g Au.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{21}H_{21}NO_6$, $HCl + AuCl_3$:
Au	26,41	26,50	27,22.

Wilhelm fand 26,37 und 26,64 Proz. Au.

B. Über die Beziehungen des Hydrastins zum Narkotin.

a) Hydrastinin.

Nach den Untersuchungen von Matthiessen[1], sowie nach den direkten Methoxylbestimmungen von Zeisel[2] enthält das Narkotin drei Methoxylgruppen: $O.CH_3$, während das Hydrastin nach den Beobachtungen von E. Schmidt,[3] die ich nur bestätigen kann, nur zwei Methoxyle enthält.

1. 0,2542 g Hydrastin lieferten nach Zeisel (l. c.) 0,308 g AgJ.
2. 0,3990 g „ „ 0,4864 g AgJ.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{19}H_{16}(O.CH_3)_2NO_4$:
$O.CH_3$	15,97	16,05	16,18

Von den Spaltungsprodukten des Narkotins, der Opiansäure und dem Kotarnin enthält die Opiansäure zwei, das Kotarnin eine Methoxylgruppe. Es war somit anzunehmen (vergl. Schmidt l. c.), dafs das unter den gleichen Bedingungen aus dem Hydrastin neben Opiansäure gebildete Hydrastinin keine Methoxylgruppen mehr enthalten könnte. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt. Bei zwei Versuchen, die nach den Angaben von Zeisel (l. c.) mit reinem Hydrastinin angestellt wurden, resultierte nur je eine Spur von Jodsilber, so dafs wohl anzunehmen ist, dafs das Hydrastinin thatsächlich keine Methoxylgruppe enthält.

b) Verhalten des Narkotins gegen Oxydationsmittel.

E. Schmidt und F. Wilhelm haben gezeigt, dafs das Hydrastin durch Braunstein und Schwefelsäure, Platinchlorid, Chromsäure, sowie durch Kaliumpermanganat in alkalischer und in saurer Lösung in Hydrastinin und Opiansäure, bezüglich Hemipinsäure gespalten wird.

[1] Annalen d. Chemie, Suppl. 7, 59.
[2] Monatsh. f. Chemie VI, 989.
[3] Diese Zeitschr. 1888.

Während über das Verhalten des Narkotins gegen Braunstein und Schwefelsäure, sowie gegen Platinchlorid eingehende Angaben in der Litteratur vorliegen, finden sich über die Einwirkung von Chromsäure und von Kaliumpermanganat in saurer und in alkalischer Lösung nur so spärliche Notizen, dafs es sich hiernach nicht entscheiden läfst, ob auch in dem Verhalten gegen letztere Oxydationsmittel dieselben Analogien zwischen Narkotin und Hydrastin vorhanden sind, wie in dem gegen erstere Agentien. Um diese Lücke auszufüllen, habe ich das Narkotin mit Chromsäure und mit Kaliumpermanganat unter denselben Bedingungen der Oxydation unterworfen, welche von E. Schmidt und F. Wilhelm für das Hydrastin eingehalten sind.

Oxydation des Narkotins mit Chromsäure.

Zu der Lösung von 5 g Narkotin in 100 g verdünnter Salzsäure und 900 g Wasser wurde eine Lösung von 5 g Chromsäure in 1000 g Wasser auf einmal gefügt, die Mischung nach 24stündigem Stehen, während welcher Zeit dieselbe einmal im Wasserbade erwärmt wurde, filtriert und dann zum dünnen Syrup eingedampft. Durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther gelang es diesem Syrup eine Säure zu entziehen, welche sich nach dem Umkrystallisieren, sowohl durch die Form, als auch durch die Löslichkeitsverhältnisse, die Reaktionen und den Schmelzpunkt: 145° C., als Opiansäure charakterisierte.

Der nach dem Ausschütteln mit Äther verbliebene Rückstand wurde hierauf mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure und Platinchlorid im Überschufs versetzt und der entstandene Niederschlag aus Wasser umkrystallisiert. Es resultierten hierdurch Krystalle, die sich durch die Form und durch den Platingehalt als Cotarninplatinchlorid kennzeichneten.

1. 0,3271 g des getrockneten Doppelsalzes lieferten 0,075 g Pt.
2. 0,2490 g lieferten 0,0568 g Pt.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$(C_{12}H_{13}NO_3, HCl)_2PtCl_4$:
Pt	22,87	22,81	22,98.

Da aufser Opiansäure und Cotarnin keine anderen Verbindungen aus dem Produkt der Einwirkung von Chromsäure auf Narkotin isoliert werden konnten, so kann wohl angenommen werden, dafs die Spaltung des Narkotins durch Chromsäure im Sinne folgender Gleichung stattfindet:

$$\underset{\text{Narkotin}}{C_{22}H_{23}NO_7} + O = \underset{\text{Opiansäure}}{C_{10}H_{10}O_5} + \underset{\text{Cotarnin}}{C_{12}H_{13}NO_3}$$

Es stellt sich somit das Hydrastin auch in dem Verhalten gegen Chromsäure dem Narkotin zur Seite, indem erstere Base, wie E. Schmidt und Fr. Wilhelm zeigten, im Sinne folgender Gleichung gespalten wird:

$$\underset{\text{Hydrastin}}{C_{21}H_{21}NO_6} + O = \underset{\text{Opiansäure}}{C_{10}H_{10}O_5} + \underset{\text{Hydrastinin.}}{C_{11}H_{11}NO_2}$$

Oxydation des Narkotins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Zu diesem Oxydationsversuche wurden 20 g Narkotin in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung auf dem Dampfbade erwärmt und in dieselbe dann 6 g festes, kohlensäurefreies Ätzkali, gelöst in etwa 250 ccm Wasser, eingetragen. Der hierdurch entstandene Niederschlag von Narkotin wurde hierauf im Mörser zerrieben, um eine möglichst feine Verteilung desselben zu erzielen, und dann wieder mit der alkalischen Flüssigkeit vereinigt.

Das in der angegebenen Weise fein verteilte Alkaloid wurde alsdann in einem geräumigen Kolben mit einer wässerigen Lösung von 60 g Kaliumpermanganat nach und nach versetzt, bis die Mischung eine bleibende Rotfärbung zeigte.

Rotes Lackmuspapier, welches während dieser Operation über die Kolbenöffnung gelegt wurde, bläute sich nur äufserst schwach.

Nach dem Erkalten filtrierte ich das gebildete Manganhyperoxydhydrat ab und kochte es wiederholt mit Wasser aus. Das Filtrat erwies sich als frei von Oxalaten und Nitraten, enthielt jedoch nicht unbeträchtliche Mengen von Carbonat. Zur Isolierung der etwa darin enthaltenen organischen Säuren dampfte ich dasselbe nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure zur Trockne ein, durchfeuchtete den Rückstand mit einer genügenden Menge Schwefelsäure (1 : 1) und erschöpfte ihn durch Ausschütteln mit Äther.

Nach dem Abdestillieren dieses Lösungsmittels verblieb ein gelbbraunes Liquidum, aus welchem durch Lösen in heifsem Wasser und Verdunstenlassen der Lösung über Schwefelsäure reichliche Mengen von Krystallen gewonnen wurden. Sowohl durch Entfärben mit Tierkohle, als auch durch Überführung in ein Bleisalz konnten letztere leicht vollständig gereinigt werden.

Der Schmelzpunkt der auf diese Weise erhaltenen, büschelförmig gruppierten, glänzenden Nadeln wurde bei 161 bis 162° C. ermittelt: der Wassergehalt derselben betrug 15 Proz.

0,2332 g der bei 100° getrockneten Säure lieferten 0,4559 g CO_2 und 0,0974 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6$:
C	53,08	53,09
H	4,64	4,42

Sowohl hiernach, als auch nach ihrem sonstigen Verhalten waren diese Krystalle als Hemipinsäure anzusprechen.

Während ich mit der Ausführung dieser Untersuchungen beschäftigt war, erschien eine interessante Arbeit von G. Goldschmiedt,[1] in welcher dieser Forscher nachwies, dafs aus dem Papaverin, entgegen den früheren Beobachtungen, nicht Hemipinsäure, sondern die damit isomere Isohemipinsäure gebildet wird.

Da Hemipinsäure und Isohemipinsäure auch in dem Verhalten eine gewisse Ähnlichkeit zeigen, so schien es von Interesse zu sein, unter Berücksichtigung dieser neu beobachteten Beziehungen, bezüglich Verschiedenheiten, die Identität der aus dem Hydrastin gewonnenen Säure mit Hemipinsäure noch weiter darzulegen, als dies bereits von E. Schmidt und F. Wilhelm geschehen ist. Um die Identität der Hemipinsäuren verschiedenen Ursprungs zu konstatieren, habe ich daher auch die folgenden, von G. Goldschmiedt angegebenen Reaktionen (s. Tabelle) mit Hemipinsäure aus Narkotin, aus Hydrastin und aus Berberin ausgeführt. Hiernach ist somit anzunehmen, dafs die aus Narkotin, Hydrastin und Berberin darstellbaren Hemipinsäuren chemisch identisch sind.

Da der wesentlichste Unterschied zwischen Hemipinsäure und Isohemipinsäure in den Schmelzpunkten der Äthylimide besteht, so habe ich letztere Verbindung nach den Angaben von Goldschmiedt (l. c.) durch Destillation obiger Hemipinsäuren mit Äthylaminlösung dargestellt. Die Eigenschaften dieser drei Äthylimide stimmten sowohl unter einander, als auch mit den Angaben von Goldschmiedt überein. (Vergl. die Tabelle.)

0,2436 g des bis zum konstanten Gewichte getrockneten Hemipinsäureäthylimids ergaben 0,5456 g CO_2 und 0,1204 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{13}NO_4$:
C	61,08	61,28
H	5,49	5,53.

[1] Sitzungsber. der Wiener Akad. 1888.

Hemipinsäure, $C_{10}H_{10}O_6$, aus

Krystalle aus dem Bleisalz erhalten mit 2 Molekülen H_2O	Narkotin	Hydrastin	Berberin[1]	Papaverin (nach G. Goldschmiedt)
Schmelzpunkt bei langsamem Erhitzen in offener Kapillare	160—161°	160—161°	160—161°	174—175°
Höchster Schmelzpunkt bei raschem Erhitzen	182°	182°	182°	194°
Schmelzpunkt des Anhydrids .	166°	166°	166°	175°
1 proz. Lösung gibt mit Fe_2Cl_6	Orangegelben Niederschlag			zinnober-orangegelben Niederschlag
1 proz. Lösung gibt mit $AgNO_3$ bei geringem Zusatz	Keinen Niederschlag			Schon in Kälte krystallinischen Niederschlag, beim Kochen löslich, in der Kälte wieder ausfallend.
Bei gröfserem Zusatz	Beim Kochen krystall. Niederschlag (Blättchen) schwer löslich	Wie nebenstehend		
Bei grofsem Überschusse. . . .	Schon in der Kälte krystall. Niederschlag			Krystall. Niederschlag (rhombische Blättchen) schwer löslich.
Schmelzpunkt des Äthylimids .	96°	96°	96°	230°

[1] Obschon ich bereits im Jahre 1887, im Verein mit Herrn C. Schilbach (s. diese Zeitschr. 1887) den Nachweis der Identität der Hemipinsäure aus Narkotin und aus Berberin durch den krystallographischen und chemischen Vergleich der freien Säuren und der charakteristischen sauren Kaliumsalze, sowie das vergleichende Studium der Anhydride, der Äther und des Verhaltens gegen Salzsäure geführt habe, hat Herr W. H. Perkin jun. es für angezeigt gehalten, diesen Beweis noch einmal (Chem. Soc. 1889, 63—90) zu erbringen. Herr Perkin teilte mir jedoch brieflich mit, dafs er hierzu nur durch den Umstand veranlafst worden sei, dafs er sich bei seinen Arbeiten auf das Lesen des unvollständigen Referats der Berichte der Deutsch. chem. Ges. beschränkt habe, ohne meine bezügliche, die Identität dieser Hemipinsäuren in exakter Weise darlegende Originalarbeit in dieser Zeitschrift zu studieren. Wie notwendig es bei chemischen Untersuchungen ist, die betreffenden Originalarbeiten einzusehen, lehrt nicht allein diese Erfahrung, sondern beweist auch die Thatsache, dafs das vortreffliche, durch seine Zuverlässigkeit und Vollständigkeit ausgezeichnete Handbuch von Beilstein von den Arbeiten, die ich in den letzten 5 Jahren in dieser verbreiteten Zeitschrift veröffentlichte, keinerlei Notiz genommen hat.
E. Schmidt

Aus dem bei der Oxydation des Narkotins durch Kaliumpermanganat erhaltenen, durch Ausschütteln mit Äther von Hemipinsäure befreiten Rückstande konnte weder durch Fällung mit Kalilauge, noch durch darauffolgendes Ausschütteln mit Äther, noch durch Fällung mit wolframsaurem Natrium in saurer Lösung eine zur weiteren Untersuchung genügende Menge eines stickstoffhaltigen Spaltungsproduktes gewonnen werden. Da indessen auch hier die Bildung von Cotarnin wahrscheinlich war, so habe ich daher diesen Oxydationsversuch unter Anwendung von Baryumpermanganat wiederholt und hierbei in der That, nach Entfernung des Baryums durch Schwefelsäure, sowie der Hemipinsäure durch Ausschütteln mit Äther, durch direkte Fällung mit Platinchlorid ein Doppelsalz erhalten, welches durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser warzenförmige Krystalle von Cotarninplatinchlorid lieferte.

0.321 g des bei 100° getrockneten Doppelsalzes ergaben 0,074 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{12}H_{13}NO_3, HCl)_2PtCl_4$:
Pt 22,81	22,98.

Die Menge des Cotarnins, welche unter obigen Bedingungen aus dem Narkotin gebildet, bezüglich isoliert wurde, stand jedoch in keinem Verhältnisse zu der Menge der zur Oxydation verwendeten Base. Es gewinnt daher den Anschein, als ob bei der Oxydation des Narkotins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung eine weitere Zersetzung des primär gebildeten Cotarnins stattfindet.

Wanklyn und Chapman[1] geben an, dafs bei der Behandlung des Narkotins in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat nahezu der gesamte Stickstoff als Ammoniak abgegeben werde. Zur Prüfung dieser mit meinen Beobachtungen nicht in Einklang stehenden Angabe habe ich bei mehreren Versuchen den Kolben, in welchem die Oxydation vorgenommen wurde, mit einem mit Salzsäure beschickten Kugelapparate verbunden und die Permanganatlösung durch einen Scheidetrichter zufliefsen lassen, ohne jedoch hierbei eine Bildung von mehr als Spuren von Chlorammonium, bezüglich von salzsaurem Methylamin konstatieren zu können.[2]

---

[1] Chem. Soc. J. [2], 6, 161.

[2] Wird Narkotin in stark alkalischer Lösung jedoch mit Kaliumpermanganat im Überschufs gekocht, so macht sich ein starker Geruch nach Methylamin bemerkbar. E. S.

In dem bei der Oxydation abgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat konnte durch Extrahieren mit Äther oder Alkohol, sowie durch Behandeln mit schwefliger Säure bis zur Entfärbung, nur noch eine gewisse Menge unveränderten Narkotins nachgewiesen werden. Diese Beobachtung mufste insofern überraschen, als die mit Kaliumpermanganat versetzte Mischung schliefslich die Rotfärbung, selbst bei längerem Erwärmen im Wasserbade, bewahrte. Obschon unter obigen Bedingungen keine glatte Spaltung des Narkotins beobachtet wurde, so dürfe doch wohl auch hier angenommen werden, dafs sich der Oxydationsprozefs primär im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Narkotin}}{C_{22}H_{23}NO_2} + O_2 = \underset{\text{Hemipinsäure}}{C_{10}H_{10}O_6} + \underset{\text{Cotarnin}}{C_{12}H_{13}NO_3}$$

vollzieht.

Oxydation des Narkotins mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung.

Obschon auch dieser Oxydationsversuch in analoger Weise angestellt wurde, wie derselbe von E. Schmidt und F. Wilhelm (l. c.) für das Hydrastin beschrieben ist, gelang es doch nicht, dabei Cotarnin mit Sicherheit als Spaltungsprodukt nachzuweisen. Bei Zusatz der Permanganatlösung trat jedesmal eine starke Kohlensäureentwickelung auf, ein Zeichen von einer tiefergreifenden Zersetzung. Opiansäure konnte dagegen in beträchtlicher Menge dem Reaktionsprodukte durch Ausschütteln mit Äther entzogen werden.

c) Verhalten des Hydrastins gegen Wasser.

Das Narkotin zerfällt nach O. Hesse[1] beim Kochen mit Wasser im offenen Gefäfse, sowie beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre über 100° in Opiansäure und Hydrocotarnin:

$$C_{22}H_{23}NO_7 + H_2O = C_{10}H_{10}O_5 + C_{12}H_{15}NO_3.$$

Um zu konstatieren, ob auch das Hydrastin nach dieser Richtung hin ein analoges Verhalten zeigt, habe ich letztere Base längere Zeit mit Wasser gekocht, sowie dieselbe mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 100 bis 150°, bezüglich auf 200° erhitzt. Bei diesen Versuchen trat jedoch keine Zersetzung des Hydrastins ein; die in Anwendung genommene Base konnte unverändert wieder isoliert werden.

[1] Handwörterbuch d. Chemie IV, 679.

d) Verhalten des Hydrastins gegen verdünnte Schwefelsäure.

Das negative Resultat der im Vorstehenden beschriebenen Versuche veranlafste mich, das Hydrastin längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure am Rückflufskühler zu kochen, da das Narkotin auch unter diesen Bedingungen nach Hesse (l. c.) in Opiansäure und Hydrocotarnin übergeführt wird. Zu diesem Zwecke wurden 2 g Hydrastin längere Zeit mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (von 5 Proz. H_2SO_4) am Rückflufskühler gekocht, ohne jedoch hierdurch eine Spaltung in dem gewünschten Sinne zu erzielen. Das Hydrastin konnte auch hier nach Beendigung des Versuches unverändert wieder gewonnen werden.

e) Destillation von Narkotin und von Hydrastin im Wasserstoffstrome.

Beim trockenen Erhitzen von Hydrastin und von Narkotin macht sich ein eigenartiger, an Chinolin erinnernder Geruch bemerkbar, während gleichzeitig eine tiefergreifende Zersetzung eintritt. Da über die Natur der hierbei auftretenden Produkte bisher keine Angaben in der Litteratur vorliegen, so habe ich sowohl Narkotin als auch Hydrastin im Wasserstoffstrome der direkten Destillation unterworfen und in beiden Fällen die Bildung von Mekonin und von Trimethylamin konstatiert.

I. Narkotin.

12 bis 15 g Narkotin wurden zur Ausführung dieses Versuches in eine tubulierte Retorte gebracht, deren Hals durch ein Uförmiges Rohr mit einem mit verdünnter Salzsäure beschickten Kugelapparate in Verbindung stand. Nachdem etwa eine Viertelstunde lang trockenes Wasserstoffgas durch den Tubus der Retorte eingeleitet worden war, begann ich mit der direkten Erhitzung des Narkotins. Sobald das Alkaloid über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt war, trat eine lebhafte Reaktion ein, infolge der sich im Retortenhalse ein Gemisch einer krystallinischen und einer harzartigen Masse absetzte, welches bei dem weiteren Erhitzen in das vorgelegte Uförmige Rohr eindrang. In dem mit Salzsäure beschickten Kugelapparate bildeten sich gleichzeitig dichte, weifse Nebel, während in der Retorte eine verkohlte Masee in reichlicher Menge verblieb.

Beim Eindampfen der vorgelegten Salzsäure verblieb eine zerfliefsliche Masse, welche auf Zusatz von Kalilauge einen intensiven Geruch

nach Trimethylamin entwickelte. Zur Isolierung letzterer Base, sowie verwandter Verbindungen versetzte ich dafür den Rest jener Masse mit Platinchlorid im Überschufs und überliefs die Mischung der freiwilligen Verdunstung. Die hieraus allmählich ausgeschiedenen Krystalle stimmten sowohl in der Form, als auch im Platingehalte mit Trimethylaminplatinchlorid überein.

1. 0,206 g des bei 100° getrockneten Doppelsalzes lieferten 0,0755 g Pt.
2. 0,183 g des Salzes lieferten 0,0675 g Pt.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$[N(CH_3)_3HCl]_2PtCl_4$:
Pt	36,65	36,88	36,87.

Andere Aminbasen konnten aus diesem Teile des Reaktionsproduktes nicht isoliert werden, obschon ich mich bemühte, das Chinolin, welches dem Geruch nach zu urteilen, wenigstens in geringer Menge, bei obiger Zersetzung des Narkotins auftritt, teils hieraus, teils aus dem Inhalte des U-Rohres in analysierbarer Gestalt abzuscheiden.

Die Destillationsprodukte des Narkotins, welche sich zum Teil krystallinisch, zum Teil harzartig in dem Retortenhalse und in dem U-Rohre abgesetzt hatten, wurden zur weiteren Charakterisierung mit viel Wasser ausgekocht, wobei der gröfste Teil der harzartigen Massen ungelöst blieb. Aus der hierdurch erzielten Lösung wurden durch Eindampfen Krystalle erzielt, welche sich nach dem Umkrystallisieren, unter Anwendung von Tierkohle, als Mekonin herausstellten. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 102° C. Die Analyse ergab:

1. 0,1862 g der Krystalle lieferten 0,4215 g CO_2 und 0,0860 g H_2O.
2. 0,2005 g lieferten 0,4552 g CO_2 und 0,0950 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{10}H_{10}O_4$:
C	61,80	61,91	61,85
H	5,13	5,26	5,15.

Aus den, neben Trimethylamin und Mekonin, bei der Destillation des Narkotins gebildeten harzartigen Massen konnte kein analysierbares Produkt isoliert werden, so dafs als greifbare Verbindungen nur Trimethylamin und Mekonin, beide jedoch in sehr beträchtlichen Mengen, konstatiert werden konnten.

II. Hydrastin.

Die Destillation des Hydrastins im Wasserstoffstrome gelangte zunächst in der gleichen Weise zur Ausführung wie die des Narkotins.

Der Verlauf der Reaktion war auch hier im allgemeinen der gleiche, wie es im Vorstehenden für Narkotin erörtert ist, nur war die Menge des krystallinischen Zersetzungsproduktes eine verhältnismäfsig geringe. Die Destillation wurde daher im Paraffinbade wiederholt, und zwar mit qualitativ gleichem, quantitativ jedoch besserem Resultate. Als Spaltungsprodukte konnte ich auch hier nur Trimethylamin und Mekonin isolieren, wogegen Chinolin ebenfalls nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

Die Analyse des Trimethylaminplatinchlorids ergab:

1. 0,2022 g des Doppelsalzes lieferten 0,0746 g Pt.
2. 0,2655 g „ „ „ 0,0975 g „

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$[N(CH_3)_3HCl]_2PtCl_4$:
Pt	36,88	36,72	36,87.

Das gebildete Mekonin kennzeichnete sich durch die Form, die Löslichkeitsverhältnisse und durch den Schmelzpunkt: 102° C.

f) Verhalten des Hydrastins gegen Essigsäureanhydrid und gegen Acetylchlorid.

Um festzustellen, ob in dem Hydrastin Hydroxylgruppen enthalten sind, deren Wasserstoffatome durch Säureradikale ersetzt werden können, wie dies bei den Opiumalkaloiden und mehreren anderen Pflanzenbasen der Fall ist, kochte ich 5 g getrocknetes Hydrastin eine Stunde lang mit Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler. Hierbei löste sich das Hydrastin zu einer hellgelben Flüssigkeit auf, welche nach dem Verjagen des Essigsäureanhydrids eine firnisartige, in verdünntem Alkohol leicht lösliche Masse hinterliefs.

Dieses Reaktionsprodukt konnte jedoch in keiner Weise zur Krystallisation gebracht werden; allem Anschein nach bestand es im wesentlichen nur aus essigsaurem Hydrastin, da durch Fällung mit Ammoniak wieder reines Hydrastin zur Abscheidung gelangte.

Da Essigsäureanhydrid somit anscheinend, wenigstens unter obigen Bedingungen, nicht auf Hydrastin einwirkt, so wiederholte ich die Acetylierung unter Anwendung von Acetylchlorid. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Acetylchlorids resultierte auch hier zunächst eine firnisartige Masse, welche sich jedoch mit prächtig blaugrüner Fluorescenz in erwärmtem verdünnten Alkohol löste. Beim Erkalten dieser Lösung erfüllte sich die ganze Flüssigkeit mit schön urangelb

gefärbten Krystallnadeln, welche durch Umkrystallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel leicht zu reinigen waren.

Die neue Verbindung bildet gelbgrüne, nadelförmige Krystalle, welche sich leicht in Alkohol und Chloroform zu intensiv blaugrün fluorescierenden Flüssigkeiten auflösen. In Wasser und in verdünnten Säuren ist der neue Körper unlöslich. Der Schmelzpunkt desselben wurde bei 198° ermittelt.

Bei der Analyse erwies sich diese Verbindung als chlorfrei und als frei von Krystallwasser.

1. 0,195 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,4651 g CO_2 und 0,095 g H_2O.
2. 0,227 g lieferten 0,5428 g CO_2 und 0,107 g H_2O.
3. 0,174 g „ 0,415 g CO_2 und 0,086 g H_2O.
4. 0,1975 g „ 0,4681 g CO_2 und 0,0974 g H_2O.
5. 0,2405 g Substanz ergaben nach dem Verfahren von Kjeldahl 3,201 Proz. N.
6. 0,171 g ergaben 3,35 Proz. N.

	Gefunden:					
	1.	2.	3.	4.[1]	5.	6.
C	65,04	65,26	65,04	64,63	—	—
H	5,47	5,23	5,49	5,47	—	—
N	—	—	—	—	3,20	3,35

Berechnet für $C_{21}H_{20}(C_2H_3O)NO_6$:

C	64,96
H	5,41
N	3,29.

Die gefundenen Werte stimmen somit zwar mit der Formel eines Monoacetylhydrastins überein, jedoch dürfte die analysierte Verbindung, wie schon im allgemeinen Teile erwähnt ist, kaum als eine solche anzusprechen sein. Zunächst würde es sehr überraschend sein, wenn das farblose Hydrastin durch den Eintritt einer Acetylgruppe in ein intensiv gelbgrün gefärbtes Acetylderivat überginge. Diese Möglichkeit jedoch angenommen, würde es nicht recht verständlich sein, weshalb dieses Acetylderivat keine basischen, sondern anscheinend schwach saure Eigenschaften besitzt — dasselbe ist in verdünnten Mineralsäuren unlöslich, ebensowenig liefert es in verdünnt-alkoholischer Lösung mit Platin- und Goldchlorid Fällungen —, weshalb durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure daraus keine Essigsäure abgespalten wird und endlich,

[1] Von Herrn F. Schmidt ausgeführt.

weshalb durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und von Benzoylchlorid auf Hydrastin keine entsprechenden Derivate gebildet werden.

Das gesamte Verhalten dieses neuen Körpers scheint vielmehr darauf hinzuweisen, dafs in demselben ein Kondensationsprodukt gleicher Moleküle Hydrastin und Acetylchlorid unter Austritt von Chlorwasserstoff vorliegt. Eine derartige Kondensation würde an das Verhalten erinnern, welches Benzaldehyd und andere aromatische Aldehyde gegen Acetylchlorid zeigen, und würde dasselbe daher auf das Vorhandensein einer Aldehydgruppe im Moleküle des Hydrastins hinweisen. Ob diese Annahme richtig ist, werden die weiteren Versuche lehren, welche jetzt von anderer Seite im hiesigen Laboratorium angestellt werden. Der Umstand, dafs das Hydrastin in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin nicht die im allgemeinen für die Aldehyde charakteristische Phenylhydrazidbildung zeigt, würde ohne weiteres noch nicht gegen jene Annahme sprechen.

Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Narkotin, sowohl beim Kochen am Rückflufskühler als auch unter Druck, resultierte weder ein Acetylderivat, noch ein Kondensationsprodukt dieser Base.

g) Verhalten des Hydrastins gegen Jod.

Um die Einwirkung von Jod auf Hydrastin zu studieren, habe ich zunächst 2 g dieser Base mit 20 g Alkohol und 5 g gepulverten Jods 8 Stunden lang in einer Druckflasche im Wasserbade erhitzt, bei den späteren Versuchen dagegen kochte ich je 15 g Hydrastin, 300 g Alkohol und 30 g Jod 10 Stunden lang nur am Rückflufskühler. In beiden Fällen schied die erzielte Lösung beim Erkalten reichliche Mengen von rotbraunen Nadeln aus, welche durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol leicht gereinigt werden konnten. Da in diesen Krystallen anscheinend nur ein Perjodid vorlag, übergofs ich dieselben zur Isolierung des darin enthaltenen eigentlichen Jodids mit heifsem Wasser, leitete in dieses Gemisch Schwefelwasserstoff bis zur Entfärbung ein und überliefs die von ausgeschiedenem Schwefel und Schwefelwasserstoff befreite, blafsgelb gefärbte Lösung nach Zusatz einer geringen Menge schwefliger Säure der Krystallisation. Beim langsamen Erkalten schieden sich derbe, fast farblose, nadelförmige Krystalle in reichlicher Menge aus, deren Zusammensetzung der Formel $C_{11}H_{10}NO_2J$ entsprach.

1. 0,2445 g der bei 100° getrockneten Verbindung lieferten 0,3736 g CO_2 und 0,0705 g H_2O.

2. 0,1855 g lieferten 0,2802 g CO_2 und 0,0555 g H_2O.
3. 0,1685 g „ 0,1255 g AgJ.
4. 0,493 g „ 0,3642 g AgJ.

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C_{11}H_{10}NO_2J$:
C	41,67	42,19	—	—	41,90
H	3,20	3,32	—	—	3,17
J	—	—	40,20	39,90	40,31.

Zur Isolierung weiterer Spaltungsprodukte liefs ich die von dem ursprünglich erhaltenen Perjodide abfiltrierte braune Flüssigkeit freiwillig verdunsten, kochte den Rückstand mit Wasser aus, leitete in die erzielte Lösung Schwefelwasserstoff zur Entfärbung ein und überliefs schliefslich dieselbe der Verdunstung. Die hierdurch gewonnenen Krystalle wurden durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser unter Anwendung von etwas Tierkohle gereinigt und dann der Analyse unterworfen. Sowohl durch die hierbei erzielten Daten, als auch das gesamte Verhalten und durch den Schmelzpunkt: 145° C., kennzeichnete sich die gewonnene Verbindung als Opiansäure.

1. 0,2155 g lieferten 0,4362 g CO_2 und 0,092 g H_2O.
2. 0,1660 g „ 0,3472 g CO_2 und 0,070 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{10}H_{10}O_5$:
C	56,97	57,04	57,18
H	4,74	4,81	4,76.

Um zu sehen, ob in dem nach dem Auskochen mit Wasser verbliebenen Rückstande noch ein weiteres Spaltungsprodukt des Hydrastins enthalten sei, behandelte ich denselben mit Natronlauge, erhielt jedoch hierbei nur einen geringen Rückstand, der sich bei näherer Prüfung als unzersetztes Hydrastin herausstellte.

Aus der Lösung des Jodids $C_{11}H_{10}NO_2J$ in verdünntem Alkohol, welchem ich den Namen „Hydrastoninjodid“ beilegen möchte, läfst sich auf Zusatz von Jodlösung das ursprüngliche, durch direkte Einwirkung von Jod auf Hydrastin gebildete Perjodid regenerieren. Den Jodgehalt letzterer Verbindung habe ich auf mafsanalytischem Wege ermittelt, indem ich dieselbe mit überschüssiger $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung digerierte und dann den Überschufs an dieser Lösung mittels $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung zurücktitrierte. Hierbei verbrauchten:

1. 0,3426 g des Perjodids 12 ccm $^1/_{10}$-N.-Thiosulfatlösung.
2. 0,2372 g „ „ 8,3 „ „

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{11}H_{10}NO_2J \cdot J_2$:
J_2	44,44	44,43	44,64.

Dem analysierten Perjodid kommt somit die Formel $C_{11}H_{10}NO_2J \cdot J_2$ zu; die Spaltung des Hydrastins durch Jod dürfte daher im Sinne nachstehender Gleichung erfolgen:

$$\underset{\text{Hydrastin}}{C_{21}H_{21}NO_6} + 6J + H_2O = \underset{\text{Hydrastoninperjodid}}{C_{11}H_{10}NO_2J \cdot J_2} + \underset{\text{Opiansäure}}{C_{10}H_{10}O_5} + 3HJ.$$

Durch Einwirkung von Chlorsilber auf eine Lösung des Hydrastoninjodids und freiwilliges Verdunstenlassen des Filtrats resultiert Hydrastoninchlorid in farblosen, nadelförmigen Krystallen. Letztere sind in Wasser leicht löslich; die Lösung zeigt bläuliche Fluorescenz. Ammoniak und Kalilauge verursachen darin keine Fällung. Das Hydrastoninchlorid: $C_{11}H_{10}NO_2Cl + H_2O$, enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 100° C. entweicht.

1. 0,2257 g Substanz verloren bei 100° 0,0162 g H_2O.
2. 0,5455 g „ „ „ „ 0,0396 g „
3. 0,2095 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,135 g AgCl.
4. 0,2212 g lieferten 0,1425 AgCl.

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C_{11}H_{10}NO_2 \cdot Cl + H_2O$:
H_2O	7,18	7,26	—	—	7,45
Cl	—	—	15,97	15,93	15,88.

Mit Platin-, Gold- und Quecksilberchlorid liefert das Hydrastoninchlorid krystallisierbare Doppelsalze. Kaliumdichromat- und Pikrinsäurelösung scheiden aus der wässerigen Lösung desselben krystallinische Niederschläge ab.

Hydrastoninplatinchlorid: $(C_{11}H_{10}NO_2Cl)_2PtCl_4$, bildet kleine, wasserfreie, selbst in heifsem Wasser schwer lösliche, gelbrote Krystalle.

1. 0,299 g dieses bei 100° getrockneten Doppelsalzes gaben 0,0740 g Pt.
2. 0,158 g gaben 0,0395 g Pt.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$(C_{11}H_{10}NO_2Cl)_2PtCl_4$:
Pt	24,74	25,0	24,81.

Hydrastoningoldchlorid: $C_{11}H_{10}NO_2Cl + AuCl_3$, bildet feine, gelbe, wasserfreie Nadeln, die in heifsem Wasser ebenfalls schwer löslich sind.

1. 0,1545 g des bei 100° getrockneten Doppelsalzes lieferten 0,0585 g Au.
2. 0,2402 g lieferten 0,090 g Au.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{11}H_{10}NO_2Cl + AuCl_3$:
Au	37,86	37,47	37,47.

Hydrastoninquecksilberchlorid: $C_{11}H_{10}NO_2Cl + HgCl_2$, scheidet sich in federbartartig gruppierten, weifsen Krystallen aus, die in Wasser leichter löslich sind als die des Platin- und Golddoppelsalzes.

1. 0,2552 g der bei 100° getrockneten Verbindung lieferten 0,1215 g HgS.
2. 0,190 g lieferten 0,166 g AgCl.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{11}H_{10}NO_2Cl + HgCl_2$:
Hg	41,06	—	40,44
Cl	—	21,57	21,53.

Durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd läfst sich das Hydrastoninjodid leicht in eine Ammoniumbase überführen, deren Lösung jedoch, wie bereits S. 51 erörtert ist, abweichend von dem Tarkoninmethylhydroxyd, beim Kochen nicht unter Abspaltung von Formaldehyd zersetzt wird. Ebensowenig konnte ich eine derartige Zersetzung beim mehrstündigen Kochen von Hydrastoninjodid mit überschüssigem Barytwasser erzielen. Nach Entfernung des Baryts durch verdünnte Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung resultierte eine rotbraun gefärbte Flüssigkeit, welche, nach der Umsetzung mit Chlorsilber, auf Zusatz von Platinchlorid unverändertes Hydrastoninplatinchlorid lieferte.

1. 0,2005 g dieses Doppelsalzes lieferten 0,2484 g CO_2 und 0,0508 g H_2O.
2. 0,1575 g lieferten 0,0395 g Pt.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$(C_{11}H_{10}NO_2Cl)_2PtCl_4$:
C	33,78	—	33,70
H	2,81	—	2,55
Pt	—	25,07	24,87

Das Hydrastoninjodid bildet noch den Gegenstand weiterer eingehender Untersuchungen, über deren Resultate später an dieser Stelle Bericht erstattet werden wird.

C. Äthylhydrastin: $C_{21}H_{20}(C_2H_5)NO_6$.

Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd wird, wie F. Wilhelm (l. c.) zeigte, das Hydrastinäthyljodid in eine Ammoniumbase übergeführt, ein Beweis dafür, dafs das Hydrastin als eine tertiäre Base anzusprechen ist. E. Schmidt machte gleichzeitig (l. c.) die Beobachtung, dafs die farblose, heifse wässerige Lösung des Hydrastinäthyljodids auf Zusatz einer äquivalenten Menge Kalihydrat eine ölige, allmählich krystallinisch werdende Abscheidung liefert, welche durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol leicht in intensiv gelbgrün gefärbte Krystalle übergeführt werden kann. E. Schmidt vermutete in diesem neuen Körper ein Äthylhydrastin, eine Annahme, die ich durch weitere Versuche bestätigt habe.

Zur Darstellung des Äthylhydrastins löste ich je 5 g Hydrastinäthyljodid in heifsem Wasser und versetzte diese Lösungen mit je 9,25 ccm Normal-Kalilauge. Hierdurch schied sich sofort ein öliges Liquidum ab, welches beim Stehen zu einer festen, gelbgrünen Masse erstarrte. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser krystallisierte ich letztere aus reinem oder aus verdünntem Alkohol um, worin sie sich leicht mit schön gelbgrüner Farbe zu einem stark fluorescierenden Liquidum auflöste. Auf diese Weise resultierten gelbgrün gefärbte, wasserfreie, bei 127° C. schmelzende nadelförmige Krystalle, welche sich leicht in verdünnten Mineralsäuren, sowie in Alkohol, Äther und Chloroform, nicht dagegen in Wasser lösen.

Nach den erzielten Ausbeuten verläuft die Umsetzung des Hydrastinäthyljodids durch Kalilauge im Sinne folgender Gleichung:

$$C_{21}H_{21}NO_6 . C_2H_5J + KOH = KJ + H_2O + C_{21}H_{20}(C_2H_5)NO_6.$$

Die Analysen der bei 100° getrockneten Verbindung ergaben folgende Zahlen:

1. 0,2085 g lieferten 0,5120 g CO_2 und 0,119 g H_2O.
2. 0,1914 g „ 0,4715 g CO_2 und 0,106 g H_2O.
3. 0,1812 g „ nach Kjeldahl 3,46 Proz. N.
4. 0,2945 g „ „ „ 3,34 „ „

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C_{21}H_{20}(C_2H_5)NO_6$:
C	66,97	67,15	—	—	67,05
H	6,34	6,15	—	—	6,08
N	—	—	3,46	3,34	3,40.

Mit Platin-, Gold- und Quecksilberchlorid, sowie mit Pikrinsäure liefert die wässerige Lösung des salzsauren Äthylhydrastins flockige, auch beim Stehen nicht krystallinisch werdende Niederschläge.[1]

Äthylhydrastinplatinchlorid: $[C_{21}H_{20}(C_2H_5)NO_6, HCl]_2PtCl_4$, bildet ein gelbliches, wasserfreies amorphes Pulver. Die Analysen des bei 100° getrockneten Doppelsalzes ergaben:

1. 0,2614 g lieferten 0,0436 g Pt.
2. 0,2458 g „ 0,0402 g Pt.

	Gefunden:		Berechnet für $[C_{21}H_{20}(C_2H_5)NO_6, HCl]_2PtCl_4$:
	1.	2.	
Pt	16,67	16,35	16,18.

Äthylhydrastingoldchlorid: $C_{21}H_{20}(C_2H_5)NO_6, HCl + AuCl_3$, ist ein wasserfreies, amorphes, orangerotes Pulver. Die Analysen des bei 100° getrockneten Doppelsalzes ergaben:

1. 0,2683 g lieferten 0,0702 g Au.
2. 0,1872 g „ 0,0492 g Au.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{21}H_{20}(C_2H_5)NO_6, HCl + AuCl_3$:
	1.	2.	
Au	26,16	26,22	26,20.

D. Phytosterin der Hydrastiswurzel.

Das in der Hydrastiswurzel enthaltene Phytosterin scheidet sich neben Berberin und Berberinzalzen sowie Fett und Harz bei längerer Aufbewahrung des Fluidextraktes als schmieriger, bisweilen auch mehr harzartiger oder pulveriger Bodensatz ab. Aus diesen Bodensätzen,

---

[1] Nach den Untersuchungen von Herrn F. Schmidt trägt das Äthylhydrastin den Charakter einer tertiären Base. Das Gleiche gilt von dem aus dem Hydrastinmethyljodid durch Einwirkung von Kalilauge darstellbaren Methylhydrastin: $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6$. Wird das Additionsprodukt letzterer Base mit Jodmethyl in starker Kalilauge gekocht, so wird es quantitativ in Trimethylamin und in einen stickstofffreien Körper im Sinne der Gleichung:

$$C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 . CH_3J + KOH = KJ + N(CH_3)_3 + C_{20}H_{18}O_7$$

gespalten. Über die Oxydations- und sonstigen Zersetzungsprodukte dieser stickstofffreien Verbindung werde ich im Anschlufs an die alkylierten Hydrastine (Inaugural-Dissertation von F. Schmidt) demnächst berichten. E. Schmidt.

welche ich der Freundlichkeit mehrerer Herren Apotheker verdanke, habe ich das Phytosterin in folgender Weise isoliert: Die durch Auswaschen mit Wasser von Extraktivstoffen etc. möglichst befreiten Massen wurden zunächst aus Eisessig und hierauf aus Alkohol umkrystallisiert, alsdann das noch beigemengte Berberin durch Ansäuren mit Salzsäure und Ausschütteln des Phytosterins mit Äther, das Fett durch Verseifen des Ätherrückstandes mit alkoholischer Kalilauge und Ausschütteln der eingetrockneten Seife mit Chloroform entfernt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren des beim Verdunsten des Chloroforms verbleibenden Rückstandes resultierte das Phytosterin schliefslich in Gestalt von farblosen, glänzenden, bei 133° schmelzenden Blättchen, welche mit Chloroform und Schwefelsäure, sowie mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure die charakteristischen Reaktionen dieser Verbindung zeigten.

Die Analyse dieses Phytosterins führte zu der Formel $C_{26}H_{44}O + H_2O$.

0,2132 g Substanz verloren bei 100° 0,0108 g an Gewicht, entsprechend 5,06 Proz. H_2O; die Formel $C_{26}H_{44}O + H_2O$ verlangt 4,61 Proz. H_2O.

0,1856 g der wasserfreien Verbindung lieferten 0,5162 g CO_2 und 0,2062 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet:
C	83,43	83,87
H	11,77	11,82.

Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium des Professor Naumann zu Giefsen.

Über einige Verbindungen des Pyridins mit Quecksilbersalzen.

Von A. Groos.

(Eingegangen den 8. Januar 1890.)

Im Anschlufs an die Arbeit von W. Lang[1] über Einwirkung von Pyridin auf Metallsalze habe ich einige durch Einwirkung von Pyridin auf Quecksilbersalze entstehende Doppelverbindungen untersucht. Über

[1] Deutsche chem. Ges., Ber. 1888, XXI, p. 1578.

Quecksilberchloridpyridin hat Monari[2] bereits berichtet und auch das Quecksilberjodidpyridin erwähnt.

Quecksilberjodidpyridin: HgJ^1, $2C_5H_5N$.

Diese Verbindung wurde bereits von Monari[2] dargestellt, welcher von derselben erwähnt, dafs sie aus Alkohol in weifsen Nadeln krystallisiert und sich leicht zersetzt.

Das Quecksilberjodidpyridin wurde von mir in folgender Weise erhalten: Trockenes Quecksilberjodür löst sich in Pyridin beim Erwärmen unter Abscheidung von metallischem Quecksilber auf. Ist Quecksilberjodür mit Wasser zu einem Brei angerührt, so tritt auf Zusatz von Pyridin eine milchige Trübung ein, die beim Erhitzen verschwindet unter Ausscheidung von Quecksilber. Aus der heifsen Lösung krystallisieren beim Erkalten weifse Nadeln, die beim Schütteln zu einem krystallinischen Pulver zerfallen. Nachdem die Lösung des Salzes bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft gestanden hatte, krystallisierten aufser den Nadeln noch kurze monokline Prismen aus, an denen sich auch Flächen des Klinodomas und des negativen Hemiorthodomas vorfanden. An der Luft und beim Erwärmen mit Wasser zersetzt sich die Doppelverbindung unter anfänglicher Gelb- dann Rotfärbung in freies Pyridin und Quecksilberjodid. In einem abgeschlossenen und mit Pyridindämpfen gesättigten Raume, sowie in pyridinhaltigem Wasser findet dies nicht statt, vielmehr tritt sogar Rückbildung des bereits oberflächlich zersetzten Doppelsalzes ein. Durch Säuren wird der Doppelverbindung das Pyridin rasch entzogen, indem sich die Substanz sofort rot färbt. Natronlauge scheidet gelbes Quecksilberoxyd aus.

In konzentriertem Pyridin und in absolutem Alkohol ist das Quecksilberjodidpyridin leicht löslich. Wasser fällt das Doppelsalz aus diesen Lösungen als weifsen Niederschlag aus. Die Verbindung schmilzt bei 97° C. (unkorrigiert) zu einer rötlich-gelben Flüssigkeit.

Bei der Analyse des Quecksilberjodidpyridins wurde die Bestimmung des Quecksilbers auf elektrolytischem Wege ausgeführt. Eine Platinschale, welche das Salz in Jodkaliumlösung mit etwas Natronlauge versetzt enthielt, diente als negative Elektrode. Das Jod wurde mittels einer Lösung von Natriumthiosulfat und das Pyridin nach dem in

[1] Jahresbericht 1884, p. 644.

Lang's (l. c.) Arbeit angegebenen Verfahren maßanalytisch bestimmt durch Zurücktritieren im Überschuß zugesetzter Normalsalzsäure mit einer Fünftelnormalpyridinlösung unter Anwendung von Dimethylanilinorange als Indikator.

	Gefunden:	Berechnet für HgJ_2, $2C_5H_5N$:
Quecksilber	32,46	32,68
Jod	41,82	41,50
Pyridin	25,16	25,82
	99,44	100,00.

Während die oben erwähnten Krystalle nadelförmig waren und eine Dicke von etwa 1 mm hatten, gelang es, aus einer Lösung in kaltem mit Pyridin versetztem Alkohol Krystalle von Quecksilberjodidpyridin zu erhalten, welche meist eine Länge von etwa 2 cm und eine Dicke von etwa 4 mm hatten. Die so erhaltenen Krystalle bestanden aus durchsichtigen, glasglänzenden Säulen, die sich als monokline Prismen erwiesen. Bei einer zufälligen Erschütterung der Krystalle schieden sich plötzlich, an der Wand des Gefäßes beginnend und von da durch alle Krystalle fortschreitend, in den durchsichtigen Prismen kleine, etwa 1 mm dicke Kryställchen aus, und zwar zeigten dieselben eine gleiche Krystallform wie die oben erwähnten, neben den Nadeln, aus kalter Lösung krystallisierenden, kurzen Prismen mit Klino- und negativem Hemiorthodoma. Die großen säulenförmigen Krystalle hatten durch das Entstehen dieser Subindividuen ein rauhes Anssehen erhalten, da letztere mit ihren Ecken und Kanten an den vorher glatten und glasglänzenden Flächen hervorragten.

Ein ähnliches Verhalten zeigt bekanntlich das Merkurijodid, von dem zwei verschiedene Modifikationen aus derselben Lösung krystallisieren können, von denen die gelbe ebenfalls durch Erschütterung in die rote übergeht. Hierbei wird Wärme frei. Diese Erscheinung zeigt auch das Quecksilberjodidpyridin.

Quecksilberbromidpyridin $HgBr_2$, $2C_5H_5N$.

Quecksilberbromür löst sich in siedendem Pyridin unter Abscheidung von Quecksilber. Aus der Lösung in konzentriertem Pyridin schießen beim Erkalten nadelförmige Krystalle an, die umso unscheinbarer werden, je weniger konzentriert das Pyridin ist, bis sie schließlich ganz fein und

zu Knäueln zusammengeballt erscheinen, ähnlich den Krystallen von Quecksilberchloridpyridin.

Das so erhaltene Quecksilberbromidpyridin ist in Alkohol löslich, und man erhält aus dieser Lösung leicht schöne Krystalle. Das Doppelsalz zersetzt sich leicht, es schmilzt bei 127,5° C. In Bezug auf Säuren und Natronlauge verhält es sich wie das entsprechende Quecksilberjodidpyridin. Die in gleicher Weise wie bei diesem ausgeführte Analyse ergab:

	Gefunden:	Berechnet für $HgBr_2$, $2C_5H_5N$:
Quecksilber	38,50	38,61
Brom	31,19	30,88
Pyridin	29,92	30,50
	99,61	99,99

Die bei den Doppelsalzen von Pyridin mit Quecksilberchlorid, -bromid und -jodid beobachtete Dissociation in Quecksilbersalz und Pyridin gab Veranlassung, dieselbe in der Barometerröhre näher zu prüfen. Als Apparat diente der Gay-Lussac-Hofmann'sche Dampfdichtebestimmungsapparat. Das Quecksilber wurde vor dem Gebrauche auf 110° C. erhitzt und in eine sorgfältig gereinigte und getrocknete Röhre eingefüllt. Da schon geringe Mengen von anhaftendem Pyridin oder als Mutterlauge in dem Krystall vorhandenem Pyridin bedeutende Fehler verursachten, so mufste die Substanz frei von Pyridin, am besten in schon spurweise zersetztem Zustande in die Röhre eingeführt werden. Das Quecksilberjodidpyridin blieb deshalb in fein gepulvertem Zustande bis zur Gelbfärbung an der Luft liegen. Merkurichlorid- und Bromidpyridin wurden in zwei Proben angewendet, von denen die eine zehn, die andere fünfzehn Minuten über Schwefelsäure gestanden hatte. Das zu vergleichenden Versuchen angewendete Pyridin wurde vor dem Gebrauche zur Befreiung von Wasser mit Ätzkali behandelt. In der folgenden Tabelle sind die verschiedenen, auf 0° und mit 760 mm Druck reduzierten Dampfspannungen angegeben. Mit dem Ablesen der Spannungen wurde begonnen, nachdem der Dampfmantel mit dem Dampfe der zur Erzeugung einer bestimmten Temperatur angewandten Flüssigkeit vollständig erfüllt war. Die einzelnen Zahlen geben die Dampfspannungen, wie sie nach Verlauf von je zehn Minuten erhalten wurden.

Dampfspannungen des Pyridins und einiger seiner Doppelverbindungen.

Substanz	Dampfspannungen in Millimetern bei:				
	14°	35,5° Ätherdampf	78° Alkoholdampf	99—100° Wasserdampf	137° Xyloldampf
Pyridin	8	29,5	205-207,5	440-442,5-443	—
Quecksilberchlorid-pyridin	—	—	109,5-121-122,5 105-118,5-121	165,5-178-182-182,5 166-175,5-179-180,5	319-342-358-362-364 316-339-343-345-347
Quecksilberbromid-pyridin	—	—	54-65-67,5 51-60,5-64-65	197,5-208-210,5 201-204-205	332-348-357-363 344-360,5-372
Quecksilberjodid-pyridin	—	—	19-21,5 19,5-20	73-75-75,5 72-73	255-264,5-267-268 243-258-261

Die aus diesen Bestimmungen konstruierbaren Dissociationskurven steigen für das Merkurichlorid- und Merkurijodidpyridin in demselben Maſse an; die Kurve für das Merkuribromidpyridin aber schneidet die des Merkurichloridpyridins bei etwa 90° C., um dann mit ihr von etwa 100° C. an parallel weiter zu verlaufen. Besonders gut konnte der Gang der Dissociation bei dem Mercurijodidpyridin beobachtet werden. Während die Spaltung an der Luft bei einer Temperatur von 78° oder gar 100° C. eine vollständige wird, weil durch die Fortführung des Pyridins eine Rückbildung der Verbindung ausgeschlossen ist, trat im Barometerrohre bei 78° nur oberflächliche Rotfärbung ein.

Bei der Abkühlung bildete sich der zersetzte Anteil der Doppelverbindung wieder zurück, indem sich das Pyridin zuerst zu einem feinen Nebel verdichtete, der aber von dem Merkurisalz allmählich wieder aufgenommen wurde. Diese Rückbildung gab sich beim Merkurijodidpyridin auch kund durch die Umwandlung der roten Farbe des durch Spaltung entstandenen Merkurijodids in die weiſse der ursprünglichen Pyridindoppelverbindung.

Auch Merkuronitrat und Merkurosulfat bilden mit Pyridin krystallisierte Doppelverbindungen der entsprechenden Merkurisalze unter Ausscheidung von Quecksilber.

Die Bildung der beschriebenen Verbindungen von Merkurisalzen mit Pyridin bei Einwirkung der Merkurosalze auf Pyridin unter Abscheidung von Quecksilber lehrt, daſs Doppelverbindungen der Merkurosalze nicht entstehen, bezw. nicht beständig sind. Die erhaltenen

Doppelverbindungen bilden sich auch bei der unmittelbaren Einwirkung der entsprechenden Merkurisalze auf Pyridin. Es ging dies schon aus deren Rückbildung nach erfolgter Dissociation im Vakuum beim Wiederabkühlen hervor, wurde aber auch durch besonders angestellte Versuche bestätigt.

Gegenwärtiger Stand unserer Kenntnis des Curare.

Von F. A. Flückiger.

(Eingegangen den 24. XI. 89.)

Abstammung. In den wärmeren Gegenden Südamerikas, vom Platastrome bis Neu-Granada, vergiften die Wilden kleine Pfeile für ihre Blaserohre mit Extrakten, welche aus der Rinde holziger Strychnos-Arten, oft unter Zusatz anderer Pflanzen, bereitet werden.

Man nennt solche Extrakte in manchen der spanisch sprechenden Länder Curaré, in Brasilien, auch wohl am Orinoco, Urari, in Surinam Woorara oder Wourali.

Diejenigen Pflanzen, welche diese Extrakte liefern, sind meist klimmende Arten, welche zum Teil nur sehr mangelhaft bekannt sind; in den hiernach genannten Schriften werden folgende angeführt:

1. Str. brasiliensis *Martius.*

2. Str. Castelnaeana *Weddell* (Str. Castelneae *Benth.*). — Siehe Note 14. — Abbildung bei *Planchon* und bei *Baillon,* Botanique médicale (1884) 1218, Fig. 3135.

3. Str. cogens *Benth.* — Bei den Macuschi-Indianern in Britisch-Guiana.

4. Str. Crevauxii *G. Planchon* (Str. Crevauxiana *H. Baillon*), Abbildung bei *Planchon* und bei *Baillon,* l. c. 1220, Fig. 3136.

5. Str. Curare *H. Baillon* (Rouhamon Curare DC).

6. Str. depauperata *H. Bn.*

7. Str. Gardneri *A. de Cand.* — Bot. Jahresber. 1880, II, 779.

8. Str. Gubleri *G. Planch.* Abbildung eines Blattes bei *Planchon.* Vergl. Bot. Jahresber. 1881, II, 498.

9. Str. guianensis *Martius* (Rouhamon guianense *Aublet*).

10. Str. hirsuta *Spruce,* Bot. Jahresber. 1880, II, 778. — Am Tocantins-Strome, 2^0 bis 4^0 südl. Breite.

Str. Jobertiana *H. Bn.* Synonym von Str. Gubleri.

11. Str. nigricans, Bot. Jahresber. 1880, II, 778.

12. Str. pedunculata *Bentham,* synonym: Str. Schomburgkii, Bot. Jahresber. 1882, II, 628.

13. Str. rubiginosa A. DC. — Bot. Jahresber. 1880, II, 778.

Str. Schomburgkii *Klotzsch* (Str. pedunculata *Benth.*). — Bot. Jahresber. 1880, II, 777 und 1882, II, 628. — Bei den Macuschi-Indianern in Britisch-Guiana.

14. Str. subcordata *Progel* (Rouhamon *Spruce*).

15. Str. toxifera *Schomb.* — 1835 im Canukugebirge Guianas von *Robert Schomburgk* entdeckt; erste Diagnose: The London and Edinburgh Phil. Magazine and Journ. of Science X (1837), 72. — Abbildungen: *Hooker*, Icones Plantarum IV (1838), 364, 365 und *Jardine*, Ann. of Nat. Hist. VII (1840), 12, 13. — Vergl. auch Bot. Jahresber. 1880, II, 778 und 1881, 498.

16. Str. triplinervia *Mart.* — Bot. Jahresber. 1880, II, 778 und 1883, I, 30; nicht klimmende Art.

17. Str. yapurensis *G. Planch.* — Bot. Jahresber. 1882, II, 628.

Darstellung. *Humboldt* und *Bonpland*[1] waren im Jahre 1800 Zeugen der Bereitung des damals berühmten Giftes von Esmeralda, einem Dörfchen am oberen Orinoco (ungefähr 3° 30′ nördl. Breite und 66° westlich von Greenwich). Der Giftmeister, „Amo del Curare", kochte die Rinde einer Liane, Bejuco de Mavacure[2], aus, dampfte den Auszug ein und setzte ihm den kleberigen Saft eines Baumes zu, wodurch das Extrakt erst die angemessene Konsistenz erhält; aus Wurzelrinde bereitetes Curare galt als schwächer.

Mehrere andere Reisende, welche später die betreffenden Gegenden besuchten, berichteten ähnlich über das Curare. So z. B. *Martius*[3] (1817 bis 1821), welcher das Gift in kleinen, irdenen, schwach gebrannten Töpfen von halbkugeliger Form traf. Zum Verschlusse dienen Palmblätter und der tuchartige Bast Turiri. Aus Brasilien und Maynas geht das Curare weithin von Hand zu Hand; ebenso, nach *Crevaux*, das am Paru bereitete „Urari".

Fernere Berichte sind zu verdanken den Reisen von Pöppig[4]

---

[1] Voyage aux régions équinoxiales du Nouveau Continent fait en 1799 .... et 1804 par M. Al. de Humboldt et A. Bonpland, rédigé par Alexandre de Humboldt. T. VIII (Paris 1822), 153 bis 173. Oder: Reise in die Äquinoctial-Gegenden des Neuen Continents. Deutsch von *H. Hauff*. 1860. III, 328, 389; IV, 79—91.

[2] Strychnos guianensis nach *Carl Sachs*. Aus den Llanos, Schilderung einer naturwissenschaftlichen Reise nach Venezuela. Leipzig 1879. 277.

[3] *Spix und Martius*, Reise in Brasilien. III (1831), 1151; auch *Buchner's* Repert. für die Pharm. XXXVI (1830), 337, 353.

[4] Reise in Chile, Peru und auf dem Amazonenstrome II (Leipzig 1835 bis 1836), 456, und vorzüglich im Pharm. Centralbl. 1831, 157, und 1836, 670.

1827 bis 1831, *Robert Hermann Schomburgk*[1] 1839, *Castelnau*[2] 1843 bis 1847, *Crevaux* 1878. Letzterer[3] traf bei dem Stamme der Trios am Paru, einem der untersten linksseitigen Zuflüsse des Amassonas, einen der Bereitung des „Urari" kundigen Häuptling und stellte sich auch selbst dergleichen aus der Wurzelrinde der Strychnos Crevauxii dar; indem er die landesüblichen Zuthaten wegliefs, erhielt er ein wirksameres Extrakt. *Robert* und *Richard Schomburgk*[4] waren in Guiana Zeugen der Bereitung des Pfeilgiftes bei den Macusi am Rupununi, einem linksseitigen Zuflusse des Essequibo (ungefähr 4° nördl. Breite), wo Strychnos toxifera benutzt wurde, und *Robert Schomburgk* kochte selbst an Ort und Stelle aus der Rinde der Strychnos toxifera ein sehr wirksames Extrakt.

Schwacke[5] war 1877 mit *Jobert*[6] in der Mission Calderoã, bei den Tecuna-Indianern am oberen Solimoes (Amassonas), ungefähr 4° südl. Breite und 70° westlich von Greenwich, Zeuge der Bereitung des Curare. Die Indianer schälten die Rinde der Strychnos Castelnaeana ab, zerrieben sie unter Zusatz von Stengeln des Anomospermum grandifolium *Eichler* (Familie der Menispermaceae-Cocculeae), wickelten die Masse in korbartig geflochtene Blätter der Ubi-Palme (Geonoma) und tauchten sie in heifses Wasser. Am folgenden Tage wurden ferner zugegeben Blätter der Petiveria alliacea (Phytolaccaceae), Stengel der Dieffenbachia Seguine (Araceae), Wurzeln einer Marcgravia und zweier Piperaceen, worauf der Gesamtauszug eingedampft und zuletzt in kleinen Schalen

---

[1] Reisen in Guiana und am Orinoco 1835—1839. Leipzig 1841. 94, 97.

[2] *F. de Castelnau,* Expédition dans les parties centrales de l'Amérique du Sud. 1843 à 1847. V (1851), 14, 17, 22. — Diagnose der Str. Castelnaeana.

[3] Bulletin de la Société de Géographie III (Paris 1882), 674; ebendort II (1881), 97: Karte von *Crevaux* mit seinen Reisewegen in Französisch Guiana, am Amassonas, Orinoco und Magdalena 1876 bis 1881.

[4] *Richard Schomburgk,* Reisen in Britisch-Guiana I (1847), 439, 441, 445 bis 455. Sehr ausführlich auch über die Benutzung der vergifteten Pfeile zur Jagd. — Ferner: *Richard Schomburgk,* On the Urari, the deadly Arrow-poison of the Macusis, an Indian tribe in British Guiana. Adelaide 1879. 18 S. 4°.

[5] Jahrb. des Königl. bot. Gartens und bot. Museums zu Berlin III (1881—1884), 220 bis 223; Bot. Jahresber. 1884, 400.

[6] Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 14 Janv. 1879, 121; Journ. de Pharm. I (1880), 33; Bot. Jahresber. 1878, I, 245, 1123, und 1879. II, 323.

im Schatten getrocknet wurde. Der Häuptling prüfte das Gift an Fröschen.

Schwacke bereitete selbst Curare aus Strychnos hirsuta vom Rio Negro und fand es ebenfalls wirksam, wenn auch vielleicht schwächer als das Extrakt der Str. Castelnaeana, welches allerdings als das kräftigste gilt.

Die Juri-Indianer am Rio Potomayo nehmen nach Sachs[1] nicht weniger als 13 Pflanzenarten zu ihrem Curare.

Als giftigste der Curarepflanzen nennt *Jobert*[2] Strychnos rubiginosa in Piauhy (8° südl. Breite, 42° westl. Länge von Greenwich), als am wenigsten wirksame Art Str. triplinervia.

Nach *Lejanne*[3] dient besonders Str. toxifera zur Bereitung des Curare, kaum Str. Gubleri.

Neue Beobachtungen machte *Crevaux* 1880 bis 1882 auf seinen Reisen im Innern Südamerikas, zuerst im Gebiete des Magdalena-Stromes und des Orinoco, später bis zu seiner Ermordung (Februar 1882) vom La Plata zum Pilcomayo (um den 20. Grad bis 25. Grad südl. Breite). Das von *Crevaux* gesammelte Material ist von *G. Planchon*[4] in der Weise gesichtet worden, dafs er 4 Regionen unterscheidet, welche Curare liefern:

1. Region des oberen Amazonas, westlich und südwestlich vom Rio Negro und Madeira, wo ersterer den Namen Solimoes führt. In diesen entlegenen, vom Javari, Iça (oder Putumayo), Tapura durchströmten Ländern wächst Strychnos Castelnaeana, die Raman-Liane, die Grundlage des Curaregiftes der Ticunas, Pebac, Yaguas und Oregones.

2. Gebiet zwischen dem obern Orinoco und Rio Negro, welches von Humboldt besucht worden ist. Hier bereiten die Stämme der Moquiritaras und Piaroas hauptsächlich Curare aus Str. Gubleri.

3. Britisch Guiana, wo die Macusi, Orecuna und Wapisianas Str. toxifera, Str. Schomburgkii und Str. cogens verwenden.

4. Französisch Guiana bis zum oberen Paru, mit Str. Crevauxii, woraus die Trios und Rucuyennes Curare gewinnen.

---

[1] s. Note 2, S. 79.

[2] Bot. Jahresber. 1880, II, 778. — Vergl. auch *Conty et Lacerda,* ebenda.

[3] Bot. Jahresber. 1881, II, 498.

[4] *G. Planchon,* Journ. de Pharm. 1880. I, 18, 193, 293, 380; II, 5, 105 (besonderer Abdruck: Plantes qui fournissent le Curare, Paris 1881. G. Masson, 32 p.). Ferner: Journ. de Pharm. V (1882), 20 bis 31. — Auszüge aus diesen sämtlichen Aufsätzen im Bot. Jahresber. 1880, II, 776, und 1882, II, 628.

Aussehen. Das gelegentlich nach Europa, besonders nach Hamburg, gelangende Curare ist eine schwarzbraune, spröde Masse, welche meist in den oben, p. 79, erwähnten, ungefähr 50 ccm enthaltenden Thongefäfsen, bisweilen in Bamburöhren, seltener in Kürbissen (Calebassen), eingeführt wird. Unter dem Mikroskop zeigen sich in manchen Sorten kleine Krystalle; am reichlichsten findet Referent Prismen und ansehnliche rechtwinkelige, farblose Tafeln in dem Curare jener kleinen Töpfe aus Thon,[1] welches als beste Sorte betrachtet wird.

Das Curare ist oft zur Hälfte, oft bis zu ungefähr $^3/_4$ löslich in Wasser, weniger in absolutem Alkohol. Die zur Erkennung von Alkaloiden im allgemeinen geeigneten Reagentien[2] zeigen, dafs erstere in den wässerigen Auflösungen des Curare vorhanden sind; schon durch Kalkwasser oder Ammoniak, auch durch Quecksilberchlorid werden starke Fällungen hervorgerufen. Alle Sorten Curare schmecken stark bitter.

Nach *Böhm's* Erfahrung[3] sind die wässerigen Lösungen verschiedener Sorten des Giftes entweder neutral, bei einigen jedoch stark sauer oder gar alkalisch. Die Curaresorten der letzteren Art hinterlassen einen beträchtlicheren Rückstand, wenn man sie mit Wasser auszieht; Zusatz von Schwefelsäure vermehrt den in Lösung gehenden Anteil.

Chemische Bestandteile. *Preyer*[4] gab an, aus Curare eine krystallisierbare, aber zerfliefsliche Base $C_{10}H_{15}N$ erhalten zu haben, welche jedoch nach *Sachs*[5] keineswegs rein gewesen war. Letzterer nimmt für das Curarin die Formel $C_{18}H_{35}N$ an; die Salze krystallisieren ebensowenig wie die Base selbst.

Im Laboratorium von *Gehe & Co.* in Dresden wurde 1882 aus Curare in Bamburöhren 8 Proz. Curarin und 15 Proz. Upasin erhalten; letzteres soll ein nicht bitter schmeckendes Alkaloid sein.

Einem Thontöpfchen entnommenes Curare gab mir eine wässerige, neutrale Auflösung, aus welcher durch rotes Kaliumchromat ein gelber, amorpher Niederschlag gefällt wurde. Nach dem Auswaschen mit Schwefelsäure (1,84 spez. Gewicht) befeuchtet, färbte sich derselbe rein,

---

[1] *Moss,* Pharm. Journ. VIII (1877), 421.

[2] s. meine Pharm. Chemie II (Berlin 1888), 480.

[3] *R. Böhm,* Chemische Studien über das Curare. 20 S. 4°. Abdruck aus: Beiträge zur Physiologie, Leipzig 1887, Vogel: Berichte der D. chem. G. 1887, Referate 143; Archiv 225 (1887), 502.

[4] Jahresber. der Pharm. 1865, 36; 1866, 74; Jahresber. d. Chemie 1865, 455.

[5] Annalen 191 (1878), 254; Jahresber. d. Chemie 1878, 915.

aber vorübergehend blau;[1] dieses Curare erwies sich an Tieren sehr wirksam. Man hat nur nötig, einige Tropfen des wässerigen Auszuges mit einem Tropfen Kaliumchromatlösung einzutrocknen und mit Schwefelsäure zu befeuchten, um sofort die blaue Färbung zu erhalten.

Aus einer anderen, chemisch und physiologisch gleich beschaffenen Probe Curare erhielt ich ein sehr wirksames, leicht in Wasser, nicht in Äther lösliches „Curarin", indem ich das aufgeweichte Curare mit Magnesia eintrocknete und mit Chloroform auszog. Der amorphe Verdampfungsrückstand war nicht alkalisch, gab aber mit Schwefelsäure und Kaliumchromat die schönste blaue Reaktion.

Das gegenwärtig (1889) in Europa eingeführte Curare gibt kein solches „Curarin"; es läfst sich begreiflicherweise gar nicht erwarten, dafs so verschiedene Pflanzen, die zur Bereitung dieses Extraktes benutzt werden, ein übereinstimmendes Curare liefern oder genau gleiche Wirkung zeigen können.[2]

Böhm[3] zeigte, dafs manche Curaresorten eine nicht giftige Base, das Curin, enthalten, welches durch Ammoniak aus den neutralen oder mit Hilfe von Schwefelsäure (s. oben) gewonnenen wässerigen Auszügen abgeschieden werden kann. Es wird durch Auflösen in Äther und Verdunstung des letzteren als schwach gelbliches oder ungefärbtes Pulver erhalten, welches durch weitere Reinigung mittels absoluten Alkohols schliefslich in Krystallnadeln anschiefst. Das Curin schmeckt bitter und reagiert alkalisch; in seinen Auflösungen wird durch Metaphosphorsäure[4] ein starker Niederschlag erzeugt, so dafs man sich sehr leicht überzeugen kann, ob eine Sorte Curare dieses Alkaloid enthält.

Nach *Böhm's* Vorschrift habe ich aus verschiedenen Sorten Curare gegen 3 Prozent Curin erhalten, welches aber nicht alkalisch reagierte und nicht krystallisierte.

Ein wirksames „Curarin" stellte *Böhm* dar, indem er Curare in welchem kein Curin vorhanden war, mit warmem Wasser auszog,

---

[1] Jahresbericht der Pharm. 1873, 569; *Fehling's* Neues Handwörterbuch der Chemie II (1875), 855.

[2] Vergl. hierüber auch Claude Bernard, Revue des Deux Mondes, Septembre 1864. — Ferner *(Basch)* Real-Encyklopädie der Pharm. III (1887), 346.

[3] s. Note 17, S. 82.

[4] Es genügt, gewöhnliche Phosphorsäure im Wasserbade so weit als möglich abzudampfen.

Platinchlorid zusetzte, den Niederschlag mit absolutem Alkohol anrührte und durch Schwefelwasserstoffgas zerlegte. Gleichzeitig mufs für Abstumpfung der frei werdenden Salzsäure gesorgt werden, weil das Curarin durch Säuren leicht zersetzt wird.

Das alkoholische, grün fluorescierende Filtrat hinterläfst beim Eindunsten (aufser Salmiak) gelbes oder gelbrotes, amorphes Curarin, welches mit weingeistigem Chloroform aufgenommen und schliefslich noch aus wässeriger Lösung durch Eindampfen reiner, aber immerhin gelbrot erhalten wird. Dampft man die wässerige Lösung unter Zusatz von Säure ein, so bilden sich aus dem Curarin farblose Nadeln, neben einer roten Masse. Den ersteren geht die Giftigkeit des Curarins ab. Das *Böhm'sche* Curarin reagiert nicht alkalisch, scheint sich mit Säuren nicht zu verbinden und läfst sich auch nicht durch Ausschütteln mit Äther, Benzol oder leichtflüchtigem Petroleum abscheiden.[1]

Geschichte.[2] Die früheste Kunde des südamerikanischen Pfeilgiftes gelangte schon um die Mitte des XVI. Jahrhunderts durch die spanischen Schriftsteller jener Zeit nach Europa, z. B. durch *Fernandez, Cieza de Leon, Gomara.* Besonders über die Wirkung des Pfeilgiftes berichteten auch 1595 *Walter Ralegh*[3] und 1639 *Acuña.*[4] Über die Darstellung des Curare gab *Condamine*[5] zuerst Auskunft; von ihm mitgebrachte Proben wurden 1744 in seiner Gegenwart zu Leiden physiologisch geprüft.

---

[1] *Dragendorff,* Gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften, 1888, 183.

[2] Hier fehlende Quellenangaben s. bei *Pöppig,* l. c.

[3] The Discovery of the large, rish and beautiful Empire of Guiana. Edited by *Robert R. Schomburgk,* London, Hakluyt Society, 1848, 70.

[4] S. 81 der in meiner Pharmakognosie (1883), Seite 85, Anmerkung 4, angeführten Ausgabe der Hakluyt Society.

[5] De la Condamine, Relation abrégée d'un Voyage fait dans l'Intérieur de l'Amérique méridionale, depuis la Côte de la Mer du Sud, jusques aux côtes du Brésil et de la Guiane, en descendant la rivière des Amazones. Hist. de l'Acad. des Sciences, Année 1745 (Paris 1749) Mémoires, p. 489, 490. — Einige Notizen auch in P. *Jos. Gumilla,* S. J. Histoire naturelle, civile et géogr. de l'Orénoque, III (Avignon 1758), 1 bis 18.

Mitteilungen aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.

Über das ätherische Öl von *Daucus Carota.*

Von Dr. Max Landsberg.

(Eingegangen den 9. XII. 1889.)

Die einzige Angabe, die sich in der Litteratur über das *Oleum Dauci* findet,[1] besagt, dafs aus den Wurzeln von *Daucus Carota* 0,012 Proz. eines fast farblosen Öles von durchdringendem Geruch gewonnen werden, das bei 11° C. ein spez. Gewicht von 0,886 hat und sich leicht in Weingeist löst. Es bot sich daher der Untersuchung ein freies Feld dar.

Das von mir verwendete Öl ist auf Veranlassung des Herrn Geh. Regierungsrates Professor Dr. Poleck von Schimmel & Comp. in Leipzig durch Destillation der Früchte mit gespanntem Wasserdampf dargestellt worden.

Den äufseren Eigenschaften nach, soweit sich dieselben aus der Mitteilung von Husemann ersehen lassen, scheint das Öl der Wurzeln mit dem der Früchte übereinzustimmen. Das letztere ist ein rein gelb gefärbtes Öl von angenehmem, mohrrübenähnlichem Geruch und scharfem Geschmack, das auf Papier einen allmählich verschwindenden Fettfleck hervorbringt. Blaues Lackmuspapier wird sofort gerötet. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ätherischer Öle, Alkohol und Eisessig, Äther, Chloroform, Petroläther etc., ist es leicht und vollkommen löslich. Das spez. Gewicht wurde mittelst der Mohr'schen Wage bei 20° C. als 0,8829 gefunden.

Auf seine optische Aktivität untersuchte ich das Öl mit dem Wild'schen Polaristrobometer; als Lichtquelle diente eine Natriumflamme. Bei 20° C. und 100 mm Säulenlänge betrug der Drehungswinkel 53°, bei 200 mm Säulenlänge 16°. Die Ablenkung ist also für 100 mm = −37°.

Durch Abkühlung in einem Gemisch von Eis und Kochsalz auf −15° C. wurde ebensowenig als durch längeres Stehenlassen in der Winterkälte eine krystallinische Ausscheidung oder eine Erstarrung hervorgerufen. Schwefel und Stickstoff sind in dem Öle nicht vorhanden; die Prüfung mit Silberlösung auf Ameisensäure und Aldehyde und

[1] Husemann, über Pflanzenstoffe, p. 1130.

mit Eisenchlorid auf Phenole gab ebenfalls ein negatives Resultat. Dagegen liefs sich Essigsäure durch die Kakodylreaktion erkennen. — Das Auftreten geringer Mengen von niederen Fettsäuren ist jedoch in ätherischen Ölen keine seltene Erscheinung. Das käufliche Terpentinöl enthält stets Ameisensäure,[1] und im Kardamomenöle sind sogar bedeutende Quantitäten von Essigsäure gefunden worden.[2]

Die oben erwähnte saure Reaktion des Rohöles mufs seinem Gehalt an Essigsäure zugeschrieben werden. Diese durch Schütteln mit Kalilauge zu entfernen, hielt ich jedoch nicht für angebracht, um nicht möglicherweise noch andere Einwirkungen hervorzurufen. Ich schritt daher alsbald zur Analyse des Öles, um einen Anhaltspunkt für die Beurteilung seiner Zusammensetzung zu gewinnen.

I. 0,120 g Substanz gaben 0,1265 g H_2O und 0,3773 g CO_2.
II. 0,1361 g „ „ 0,13735 g H_2O „ 0,4161 g CO_2.

	I.	II.
H	11,2 Proz.	11,21 Proz.
C	85,75 „	85,46 „
O	3,05 Proz.	3,33 Proz.

Der geringe Prozentsatz für Sauerstoff zeigt von vornherein, dafs das *Oleum Dauci* zum grofsen Theil aus Kohlenwasserstoffen bestehen müsse. Die einzelnen Bestandteile zu trennen, war daher Sache der fraktionierten Destillation. Letztere bot anfangs grofse Scwierigkeiten, einmal wegen des heftigen Stofsens im Kolben, ferner weil selbst bei sehr häufiger Rektifikation aus einem gewöhnlichen Siedekolben für die höher siedenden Anteile keine konstanten Siedepunkte zu erzielen waren.

Schon bei ca. 100° begann die Flüssigkeit zu sieden; von 155° an gingen dann die ersten Anteile, und zwar bis 200° etwa die Hälfte des in Arbeit genommenen Quantums über. Von 20° zu 20° wurde gesondert aufgefangen. Anfangs waren die so erhaltenen Fraktionen ungefähr gleich grofs; nach öfters wiederholter Fraktionierung sammelte sich das Destillat besonders zwischen 155° bis 165° sowie zwischen 220° bis 240° an. Zwischen diesen Temperaturen wurden jedoch ebenfalls nicht unbedeutende Fraktionen erhalten, die keinen konstanten Siedepunkt besafsen und eine besondere Prüfung erforderten.

---

[1] v. Richter, Organ. Chemie, p. 884.
[2] Annalen 238, p. 108.

A. Das Terpen des Daucus-Öles.

Zunächst wurde der bei 156° bis 165° gewonnene Anteil, dessen Siedepunkt zuletzt, der Hauptmenge nach, bei 159° bis 161° lag, der Untersuchung unterworfen. Derselbe stellt eine wasserhelle Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch — sehr ähnlich dem des Rohöles — und neutraler Reaktion dar. Metallisches Natrium wirkt auf ihn nicht ein.

Die Elementaranalyse des über entwässertem Natriumsulfat getrockneten Körpers lieferte folgende Resultate:

I. 0,185 g Substanz gaben 0,196 g H_2O und 0,598 g CO_2.
II. 0,180 g „ „ 0,193 g H_2O „ 0,582 g CO_2.

Berechnet für $C_{10}H_{16}$:		Gefunden: I.		II.
C	88,20 Proz.	88,156 Proz.		88,177 Proz.
H	11,8 „	11,767 „		11,91 „

Es liegt demnach hier ein zur Klasse der Terpene gehöriger Körper vor. Dies bestätigte die Dampfdichtebestimmung, die mit dem Victor Meyer'schen Apparat ausgeführt wurde.

$$S = \frac{P\,(1 + \alpha t)\ 760\,.\,14{,}44}{0{,}001293\ (H - w)\ V.}$$

P = Gewicht der angewendeten Substanz = 0,076 g.
V = abgelesenes Gasvolum . . . . . = 13,5 ccm.
H = Barometerstand . . . . . = 765 mm.
t = Temperatur . . . . . = 20° C.
w = Tension des Wasserdampfes bei t°. . = 17,391 mm.
α = Ausdehnungs-Koëfficient der Luft . . = 0,00367.

$$S = \frac{0{,}076\ .\ 1{,}0832\ .\ 760\ .\ 14{,}14}{0{,}001293\,(765 - 17{,}391)\,.\,13{,}5} \quad . \ . \ . \ . = 68{,}5.$$

Die Formel der Terpene fordert eine Dampfdichte von 68, womit die gefundene gut übereinstimmt.

Das spez. Gewicht bestimmte sich mit der Mohr'schen Wage bei 20° C. als 0,8525. Das optische Drehungsvermögen wurde wiederum mit Hilfe des Wild'schen Apparates festgestellt.

Bei 20° C. und 200 mm Säulenlänge war der abgelesene Winkel = 64,6°, bei 100 mm = 32,3°. Die Ablenkung ist also für 100 mm = + 32,3.

Zur weiteren Charakterisierung des Terpens stellte ich eine Reihe von Derivaten dar, nach deren Eigentümlichkeiten Wallach in seiner Einteilung der Terpene die einzelnen Gruppen derselben unterscheidet.

Darstellung der Bromverbindung.

10 g Terpen wurden, nach der Methode von Wallach,[1] in 40 g Alkohol und 40 g Äther gelöst und hierzu unter sorgfältiger Kühlung tropfenweise Brom zugesetzt, bis die Flüssigkeit sich gelb färbte und den Geruch nach Brom zeigte. Die Mischung wurde dann in einer Krystallisierschale der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es schied sich hierbei ein schweres, rötliches Öl ab, das auch nach längerem Stehen nicht erstarrte. Da dieses Bromid beim Destillieren sowohl als beim Übertreiben mit Wasserdampf sich größtenteils zersetzte, wurde es durch Waschen mit Natriumcarbonat von überschüssigem Brom befreit, die ätherische Lösung entwässert und im luftverdünnten Raume über gebranntem Kalk und Schwefelsäure verdunstet. Bei vorsichtiger Darstellung ist das Präparat wasserhell, färbt sich aber am Lichte bald rot.

Die folgenden Brombestimmungen sind durch Glühen der Substanz mit chlorfreiem Kalk im Porzellantiegel ausgeführt.

I. 0,173 g gaben 0,219 g BrAg = 0,0932 g Br.
II. 0,133 g „ 0,1704 g BrAg = 0,0724 g Br.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}Br_2$:	Gefunden: I.	II.
Br	54,0 Proz.	53,86 Proz.	54,4 Proz.

Das Bromprodukt stellt sich demnach als Terpendibromid dar. Ich habe den eben beschriebenen Versuch mit verschiedenen Modifizierungen angestellt, z. B. Eisessig, Petroläther und Chloroform zur Verdünnung angewendet, sowie die Eintragung des Broms durch einen langsamen Kohlensäurestrom bewirkt. Es resultierte jedoch in allen Fällen dasselbe flüssige Produkt.

Einwirkung von Chlorwasserstoff.

Während wässerige Salzsäure mit dem Terpen nicht reagiert, wird trockenes Chlorwasserstoffgas sehr leicht und unter Erwärmen absorbiert. Das Terpen wurde daher, nach der Angabe von Wallach,[2] mit dem

[1] Annalen 227, p. 280.
[2] Annalen 239.

gleichen Volum Petroläther verdünnt und stark (bis —5°) abgekühlt. Dennoch erhielt ich keine krystallinische Verbindung, welche Wallach von seinem Pinen auf diese Weise darstellte. Es scheint die Entstehung dieses Körpers in vielen Fällen durch Nebenumstände verhindert zu werden. Das sonst mit dem Pinen übereinstimmend befundene Terpen aus *Asarum Europaeum*, welches Petersen beschreibt, gibt ebenfalls eine flüssige Chlorwasserstoffverbindung, und Wallach selbst teilt mit,[1] dafs zur Herstellung des festen Produktes aus dem schwedischen Terpentinöl die Anwendung von fester Kohlensäure erforderlich gewesen sei.

Das nach Entfernung des Petroläthers zurückbleibende Öl war sehr unrein und rauchte stark an der Luft. Da es sich weder destillieren, noch durch Schütteln mit Natriumbicarbonatlösung genügend reinigen liefs, mufste ich von der analytischen Untersuchung desselben absehen.

Darstellung von Cymol.

Aus den Dibromiden sehr vieler Terpene ist durch Einwirkung von Anilin oder Alkalien das Methylnormalpropylbenzol erhalten worden. Auch ich ging bei diesem Versuche von dem vorher beschriebenen Dibromide des Daucus-Terpens aus, jedoch in der Absicht, durch Behandlung desselben mit Cyankalium nach der gewöhnlichen Methode zu einem Nitril zu gelangen.

Deshalb kochte ich Cyankalium unter reichlichem Zusatz von wässerigem Alkohol mit der äquivalenten Menge des Bromides einige Tage am Rückflufskühler. Beim Erkalten setzte die vorher klare rote Flüssigkeit eine weifse Krystallmasse ab, die sich als Bromkalium erwies. Beim Rektifizieren der abgetrennten Flüssigkeit erhielt ich durch Eingiefsen des alkoholischen Destillates in Wasser ein farbloses Öl von charakteristischem Geruch; dasselbe enthielt keinen Stickstoff. Seine Löslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure, der bei 175 bis 178° liegende Siedepunkt und das Ergebnis der Elementaranalyse liefsen den Körper als Cymol erkennen.

0,1191 g gaben 0,3906 g CO_2 und 0,1117 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}$:	Gefunden:
C	89,55	89,6
H	10,45	10,4
	100,00	100,0.

[1] Annalen 230, p. 242.

Es ist also an Stelle der erwarteten Anlagerung von zwei Cyangruppen eine Abspaltung von Cyanwasserstoff eingetreten:

$$C_{10}H_{16}Br_2 + 2CyK = C_{10}H_{14} + 2BrK + 2CyH.$$

Ich möchte hier anfügen, dafs es mir ebenfalls nicht gelang, zu einer Sulfosäure zu kommen.

Beide Versuche beweisen, dafs die Additionsfähigkeit der Terpene sehr beschränkt ist. Sie lassen sich hiernach mit den ungesättigten Methankohlenwasserstoffen vergleichen, von denen nur diejenigen der doppelten Umsetzung mit Cyankalium fähig sind, in denen das Halogenatom an ein mit noch zwei Wasserstoff-Atomen verbundenes, also gesättigtes Kohlenstoff-Atom angelagert ist:

$$CH_2 : CH . CH_2 . Br + CyK = CH_2 : CH . CH_2 . CN + KBr$$
$$CH_3 . CH : CH . Br + CyK = CH_3 . C : CH + CyH + KBr.$$

Invertirung des Terpens.

Viele Terpene lassen sich durch katalytische Einwirkung sehr verschiedenartiger Reagentien in andere physikalische Modifikationen überführen. So verursacht z. B. das Schütteln mit einer kleinen Menge Aluminiumchlorid und noch leichter mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bisweilen das plötzliche Erstarren der Flüssigkeit. Das vorliegende Terpen zeigt jedoch diese Eigenschaft nicht.

Erst nach monatelangem Stehen mit Schwefelsäure, während dessen das Gemenge zu einem dunkelfarbigen, trüben Syrup verharzte, schied sich beim Übersättigen mit Kalilauge und andauerndem Schütteln das feste Terpen, respektive Camphen, als weifse, amorphe, klebrige Masse aus.

Beim Erhitzen mit der konzentrierten Säure tritt dagegen Verkohlung der Substanz ein. Aus der teerartigen Masse liefs sich weder durch Destillation mit Wasserdampf, noch durch Kochen mit Tierkohle ein analysierbares Produkt gewinnen.

Ein besseres Resultat erzielte ich durch Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohre.

20 g Terpen wurden im Bombenofen — bei einem zweiten, in gröfserem Mafsstabe angestellten Versuche im Papin'schen Topf — ca. 5 Stunden auf 280° erhalten. Der Röhreninhalt ist äufserlich unverändert; beim Abdestillieren geht aber etwa die Häfte zwischen 178° bis 182°, der Rest bis 300° noch nicht über. Jener Teil ist demnach invertiert, dieser polymerisiert worden.

Das invertierte Terpen liefert bei der Eintragung von Brom, wobei jede Erwärmung vermieden werden mufs, ein festes, aus Äther-Alkohol in weifsen Krystallen sich ausscheidendes Bromid, dessen Schmelzpunkt bei 123 bis 125° liegt.

I. 0,3271 g gaben 0,5381 g BrAg = 0,229 g Br.
II. 0,2513 g „ 0,4136 g BrAg = 0,176 g Br.

Berechnet für $C_{10}H_{16}Br_4$:		Gefunden: I.	II.
Br	70,17	70,15	70,03.

Dieses Bromid ist demnach identisch mit dem Tetrabromid von Wallach's invertiertem Pinen.

Der gelblich gefärbte, klare Destillationsrückstand, der so dickflüssig ist, dafs er sich nicht ausgiefsen läfst, ist in Alkohol und Eisessig vollkommen unlöslich, in Äther und Chloroform löslich. Beim Bromieren desselben in ätherischer Lösung und tropfenweisem Eingiefsen in kalten, wässerigen Alkohol scheidet sich das Produkt in grofsen gelblichen Flocken ab. Aus ätherischer Lösung verdunstet, hinterbleibt es als schweres, dickes Öl, das nach mehreren Tagen erstarrt und zerrieben ein hellgelbes Pulver darstellt. Auch durch sorgfältiges Waschen mit Natriumcarbonat ist es nicht weifs zu erhalten, obwohl die Analysen beweisen, dafs es etwas freies Brom enthält.

I. 0,1465 g gaben 0,1925 g BrAg = 0,0818 g Br.
II. 0,223 g „ 0,297 g BrAg = 0,1242 g Br.

Berechnet für $C_{10}H_{16}Br_2$:		Gefunden: I.	II.
Br	54,0	55,8	55,7.

Das polymerisierte Terpen, auf dessen Natur Wallach an keiner Stelle seiner Arbeiten näher eingeht, obgleich es in ebenso grofser Menge entsteht wie das invertierte, bildet also ein Dibromid.

Einige andere Versuche, die ich mit dem Terpen anstellte, waren ergebnislos. Trotz monatelangen Stehenlassens mit Wasser und Salpetersäure in den von Hempel angegebenen Gewichtsverhältnissen[1] bildete sich kein Terpinhydrat. Auch das krystallinische Nitrit wurde durch Behandlung mit Eisessig und Kaliumnitrit nicht erhalten.

Alle im vorstehenden angeführten Eigenschaften des Terpens zusammengefafst, zeigt die Vergleichung mit den zur Identifizierung der

[1] Annalen 180, p. 73.

Terpene von Wallach gegebenen charakteristischen Gruppenreaktionen eine grofse Übereinstimmung mit dem als Pinen bezeichneten Kohlenwasserstoff. Beide geben mit Brom zuerst flüssige Dibromide, nach dem Invertieren krystallinische Tetrabromide. Beide geben ferner kein krystallinisches Nitrit.

B. Die höher siedenden Anteile des Daucus-Öles.

Die bei 175 bis 200° übergegangene, sehr beträchtliche Fraktion des Öles wurde zunächst auf ihr Verhalten gegen Brom geprüft, da viele ätherische Öle, aufser einem bei ca. 160° siedendem Terpen, noch ein bei 175 bis 180° siedendes enthalten, welches zum Unterschiede von dem ersteren ein krystallisierbares Tetrabromid liefert. Indessen stimmte das Verhalten dieses Anteils gegen Brom mit dem des im vorstehenden beschriebenen Terpens im wesentlichen überein. Auch die Elementaranalysen bewiesen, dafs diese Fraktion des Daucus-Öles nur aus einem Gemenge jenes Terpens mit hochsiedenden, sauerstoffhaltigen Anteilen bestand. Die saure Reaktion derselben rührte von einer geringen Menge Essigsäure her.

Von den über 200° übergegangenen Anteilen des Daucus-Öles war eine beträchtlichere Menge zwischen 230 und 250° aufgefangen worden.

Zur weiteren Untersuchung wurde dieser Anteil der Destillation im luftverdünnten Raume (bei 300 mm Druck) unterworfen, da unter gewöhnlichem Drucke Verharzung und Abspaltung von Wasser eintrat. Es ergaben sich hierdurch:

1. ein bei 159 bis 161° siedendes, im vorstehenden bereits beschriebenes Terpen,
2. ein zwischen 212 und 235° übergehendes sauerstoffhaltiges Öl,
3. ein geringer Destillationsrückstand.

Die zwischen 212 und 235° übergehende Fraktion, die etwa $^1/_{10}$ des Rohöles ausmachte, bildete eine hellgelbe Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruche und von saurer Reaktion. Sie löste sich in Alkohol, Äther, Eisessig etc. Ihr spez. Gewicht betrug bei 20° 0,9028.

Im Wild'schen Polarisationsapparate betrug die Ablenkung bei 20° für 200 mm Säulenlänge 72°. Der Drehungswinkel beträgt somit für 100 mm Länge —9°.

Die Elementaranalysen der über Natriumsulfat getrockneten Substanz ergaben im Mittel:

		Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:
C	76,74	77,92
H	10,75	11,60
O	12,51	10,48.

Der nicht konstante Siedepunkt und die eintretende Wasserabspaltung liefsen von vornherein kein reines Produkt vermuten. Der stechende Geruch des frischen Destillats rührt von Essigsäure her, deren Entstehungsursache jedoch zunächst dahingestellt bleiben mufs.

Das vorliegende Liquidum zeigte mit Eisenchlorid keine Phenolreaktion, ebensowenig reduzierte es ammoniakalische Silberlösung. Durch mehrtägiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge wurde es nicht verändert, wogegen schmelzendes Kalihydrat vollständige Zerstörung bewirkte. Auch Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Kaliumbisulfit erwiesen sich ohne Einwirkung.

Eine Behandlung dieses sauerstoffhaltigen Öles mit Natrium lieferte kein bemerkenswertes Resultat, ebenso mifslangen die Versuche zur Bildung eines Essigsäure- und Benzoësäureäthers. Rauchende Salpetersäure führte bei sorgfältiger Abkühlung das mit einem gleichen Volum Eisessig verdünnte Öl in Oxalsäure über. Durch Zusatz von Wasser konnte ferner aus dem Reaktionsprodukte eine geringe Menge einer gelben, stickstoffhaltigen, amorphen Substanz abgeschieden werden.

Kaliumpermanganat erzeugte in der Wärme und in der Kälte nur Kohlensäure, Essigsäure und Oxalsäure.[1]

Spaltung durch Erhitzen. 20 g dieses fraglichen, sauerstoffhaltigen Öles wurden zu diesem Zwecke 5 Stunden lang auf 280° erhitzt. Nach dem Abkühlen zeigten sich in dem Rohre zwei Schichten, die sich nur in einem Falle, bei mehrtägigem Stehen im offenen Rohre, wieder fast vollständig mischten. Die untere Schicht bestand nur aus Wasser, welches etwas Essigsäure enthielt. Bei der Destillation der oberen Schicht ging ein Teil bis 280° über, während der Rest bei 360° noch nicht destillierte. Letzterer Anteil war von dickflüssiger Konsistenz und von gelblich-brauner Farbe. Derselbe löste sich in Äther und Chloroform, nicht dagegen in Alkohol. Beim Verdunsten einer Lösung dieses Körpers verblieb derselbe zunächst als dickes Öl zurück, welches jedoch allmählich erstarrte und dann sich zu Pulver zerreiben liefs. Zur

[1] Über die Details dieser Versuche siehe Inaugural-Dissertation des Verfassers, Breslau 1889. Red.

Analyse reinigte ich dieses Produkt in der Weise, dafs ich die durch das Erhitzen erzielte obere Schicht tropfenweise in Alkohol gofs, das Ungelöste trennte, mit Alkohol und Wasser auswusch und schliefslich in Äther löste. Die nach dem Verdunsten des Äthers verbleibende dickflüssige, schwach grünlich gefärbte, citronenartig riechende Masse ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,153 g lieferten 0,485 g CO_2 und 0,160 g H_2O.
II. 0,162 „ „ 0,5155 „ „ „ 0,1655 „ „

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{10}H_{16}$:
C	86,4	86,5	88,2
H	11,11	11,3	11,8.

Das analysierte Spaltungsprodukt bestand somit aus einem Terpen, verunreinigt durch eine geringe Menge des ursprünglichen sauerstoffhaltigen Körpers. Es folgt hieraus mit Wahrscheinlichkeit, dafs dem ursprünglichen, der Spaltung unterworfenen Öle die Formel $C_{10}H_{18}O$ zukommt. Durch Bromierung auf dem im vorstehenden beschriebenen Wege geht dieses Terpen in ein Dibromid, ein gelbes, bald erstarrendes Öl, über.

Die leichte Spaltung des sauerstoffhaltigen Bestandteiles des Daucus-Öles erklärt die bei der Fraktionierung desselben gemachten Beobachtungen, z. B. die Differenzen der Analysen und Dampfdichtebestimmungen von den für die Formel $C_{10}H_{18}O$ berechneten Werten, die Zu- und Abnahme des Kohlenstoffgehaltes der einzelnen Fraktionen, die Abspaltung von Wasser etc. Es wurde ermittelt für:

	C	H
Fraktion 175 bis 200° . . .	85,15	11,6
	82,13	10,85
Fraktion 212 „ 230° . . .	77,53	10,85
215 „ 225° . . .	76,42	10,68
225 „ 235° . . .	76,28	10,71
240 „ 260° . . .	82,00	11,18.

Es ist wohl anzunehmen, dafs diese Spaltung des sauerstoffhaltigen Anteils des Daucus-Öles sich schon teilweise bei der Fraktionierung desselben vollzieht. Das abgespaltene Wasser bewirkt die Trübung der Destillate, wird jedoch auch zum Teil von dem übergegangenen Öle wieder chemisch gebunden. Das gleichzeitig bei der Spaltung gebildete

Terpen erleidet durch die hohe Temperatur zunächst eine Polymerisation, um schliefslich gegen Ende der Destillation überzugehen. Letzterer Umstand bedingt die Zunahme im Kohlenstoffgehalte der Fraktion 240 bis 260°.

In seinem chemischen Verhalten zeigt die Verbindung $C_{10}H_{18}O$ einige Ähnlichkeit mit dem Cineol. Brom erzeugte in äquivalenter Menge, unter sorgfältiger Abkühlung angewendet, ein dickes, fast farbloses Liquidum, welches aus ätherischer Lösung in einer Kältemischung weifse, bei gewöhnlicher Temperatur schmelzende Krystalle ausschied. Die Analysen dieses leicht zersetzbaren Körpers führten annähernd zu den Formeln $C_{10}H_{16}Br_2O$ und $C_{10}H_{18}Br_2O$. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine Lösung des Körpers $C_{10}H_{18}O$ in Petroleumäther konnte kein krystallisierbares Produkt isoliert werden. Konzentrierte Jodwasserstoffsäure scheint bei 150°, unter Abscheidung von Jod, eine Reduktion der Verbindung $C_{10}H_{18}O$ zu $C_{10}H_{20}$ zu bewirken. Gasförmiger Jodwasserstoff lieferte bei $-5°$ eingeleitet einen grünschwarzen Brei, welcher jedoch nicht in analysierbare Form gebracht werden konnte. Die letzteren Versuche, welche im Sommer ausgeführt wurden, dürften vielleicht im Winter gröfsere Übereinstimmung mit den Beobachtungen zeigen, welche Wallach an dem Cineol machte. Immerhin zeigt die aus Daucus-Öl gewonnene Verbindung $C_{10}H_{18}O$ gewisse Beziehungen zum Cineol, von denen besonders die Fähigkeit beider Verbindungen, in Terpen und Wasser zu zerfallen, Erwähnung verdient. Von einer Identität beider Verbindungen kann jedoch, schon im Hinblick auf die Unterschiede im Siedepunkte, im spez. Gewichte und in den optischen Eigenschaften, nicht die Rede sein.

Der Destillationsrückstand erstarrte an der Luft allmählich zu einer grünschwarzen Masse, die sich in Äther, nicht dagegen in Alkohol löste. Dieser Rückstand erwies sich im wesentlichen als ein polymerisiertes Terpen, welches anscheinend erst durch Spaltung der Verbindung $C_{10}H_{18}O$ entstanden ist. In dem Rohöl dürfte dieses polymere, in Alkohol unlösliche Terpen nicht schon enthalten sein, da sich ersteres leicht und ohne Trübung in Alkohol löst.

Die vorstehenden Untersuchungen haben in dem ätherischen Öle von *Daucus Carota* zwei Hauptbestandteile erkennen lassen, nämlich ein bei 159 bis 161° siedendes Terpen, welches sich der von Wallach aufgestellten Gruppe des Pinens einreiht, und einen sauerstoffhaltigen Körper der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$. Der letztere steht in naher

Beziehung zum Cineol, und läfst sich als Terpenmonohydrat auffassen; es ist jedoch zur Zeit noch nicht möglich, eine Strukturformel für denselben aufzustellen.

In geringer Menge wurde ferner Essigsäure nachgewiesen.

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

20. Über Papaveraceenalkaloide.

(Zweite Mitteilung).[1]

Die Alkaloide der Wurzeln von Stylophoron diphyllum.

Von Dr. Friedrich Selle.

(Eingegangen den 2. I. 1890).

Stylophoron diphyllum. Syn.[2] *Meconopsis diphylla seu Chelidonium diphyllum* ist eine im nördlichen Amerika in schattigen Wäldern wachsende Pflanze aus der Familie der Papaveraceen. Von den in Europa einheimischen Gliedern dieser Familie ist sie am meisten mit *Chelidonium* verwandt. *Genus Chelidonio affine, differt imprimis habitu et stigmate.*[3]

Von den Alkaloiden dieser Papaveracee war bisher wenig bekannt. E. Schmidt isolierte aus der Wurzel ein Alkaloid, welches in seiner Krystallform und seinem Verhalten eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Chelidonin zeigte.[4] Lloyd gewann ebenfalls aus der Wurzel ein Alkaloid, welches Eykman analysierte. Letzterer gelangte aber zu keinem befriedigenden Resultate, da einerseits die Menge des ihm zur Verfügung gestellten Alkaloides eine zu geringe war, andererseits die analytischen Daten der freien Base mit denen des Pt-Salzes nicht übereinstimmten. Trotzdem sprach Eykman die Ansicht aus, dafs das Alkaloid der Wurzel von *Stylophoron diphyllum* identisch mit Chelidonin von der Formel $C_{19}H_{19}NO_5$ sei. Letztere Formel steht jedoch im Widerspruch mit den Resultaten, welche A. Henschke[5] in seiner ausführlichen

---

[1] Vergl. diese Zeitschrift 1888, 623.

[2] Decandolle, Prodromus Systematis regni vegetabilis.

[3] Bentham et Hoocker, genera plantarum.

[4] Diese Zeitschrift 1888, 623.

[5] Ibidem 1888, 624 bis 644.

(Fortsetzung im Heft III.)

Anzeigen.

Dieselben werden mit 10 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

EINBAND-DECKEN

zum

Archiv der Pharmacie

für 1889

ganz in der bisherigen Ausführung, Kaliko-Decken mit vorgedrucktem Titel und Rückentitel in Goldschrift, können gegen Einsendung von **70 Pf.** in Briefmarken franko bezogen werden

von dem

Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins,

BERLIN SW. 12, Zimmerstrasse 3/4.

Bach & Riedel,

BERLIN S., Alexandrinenstr. 57.

Emailleschmelzerei u. Schriftmalerei.

FABRIK und LAGER

pharmaceut., chemischer, physikalischer Apparate, Geräthschaften u. Gefässe.

Vollständige Einrichtungen für Apotheken u. Laboratorien.

Ergänzung einzelner Standgefässe nach Muster. [3a]

Medicinglas in sauberer Arbeit.

Reelle Bedienung. — Solide Preise.

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämtlicher Gefäfse u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefäfse. [1]

Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franko.

Warmbrunn, Quilitz & Co.

40. Rosenthalerstrasse 40.
BERLIN, C. [2]
Neu!

Geaichte vorschriftsmässige Gefässe für steuerfreien Sprit.

AUGUST NELL, CHEMNITZ,

Fabrik baumwollener Tricot-Schlauch-Binden.

Lieferant für Kriegsministerien, Krankenhäuser, Ärzte, Apotheker.

Bewährtes, unerreichtes Fabrikat.

Probesendungen bereitwilligst.

[4] **Einwickelpapiere,**
eleg. Farben, 5 Ko. frei ℳ 5.
Oberwesel a. Rh. **Fr. Reusch.**
Rhein- und Moselweine,
eigenes Wachstum.

Extr. Filicis Ph. G. II.
Frisch bereitet.
Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a/Harz. [5]

Santonin-Confitüren à 0,03 u. 0,05 Sant.-Gehalt.
Neuheit in der Pharm. elegans { **Santonin-Crême-Pralinés.** / **Santonin-Liqueur-Bohnen.**
In eleganten Schachteln à 6 St. zu 20, 25 u. 30 Pf. mit 40 % Rabatt.
Lose Confitüren mit je 0,03 Santonin à Ko. 4.50 M.,
„ „ 0,05 „ à Ko. 5,50 „
Alleiniger Verfertiger dieser Original-Präparate:
Apotheker **C. Kanoldt Nachfolger** in **Gotha.**

Verlag von Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 18.

Soeben erschien:

Elemente der forensisch-chemischen Analyse.

Zum Gebrauch bei dem praktischen und theoretischen Unterrichte der Studierenden der Pharmacie u. Chemie und als kurzes Nachschlagebuch

Von Dr. **Joseph Klein,**

Privat-Dozent und Lehrer der pharm. und analyt. Chemie an der technischen Hochschule zu Darmstadt.

8°. Mit 9 Holzschnitten. Gebunden ℳ 2,—.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. Greiss in Berlin.

Band 228, Heft 3.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1890.

Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

Ausgegeben den 20. Februar.

INHALT.

Seite

F. Selle, Die Alkaloide der Wurzeln von *Stylophoron diphyllum*. (Schluſs) 97
(Mitteilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.)

Georg Kafsner, Drei neue Bleiverbindungen 109
(Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.)

Eme Groenewold, Beiträge zur Kenntnis des Aloïns, der Barbados-, Curaçao- und Natal-Aloë 115
(Mitteilung aus dem pharmakologischen Institut der Universität Marburg.)

C. Siebert-Marburg, Über die Bestandteile der *Scopolia atropoides* 139

C. Siebert-Marburg, Über die Bestandteile von *Anisodus luridus* 145
(Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.)

Eingegangene Beiträge.

F. Massute, Beiträge zur Kenntnis der chemischen Bestandteile von *Quassia amara L.* und *Picraena excelsa Linds.*

E. Schmidt, Notiz über die Bestandteile der *Scopolia atropoides.*

H. Beckurts, Die Wertbestimmung der *Semina Strychni* und der Strychnospräparate.

H. Beckurts, Beiträge zur Kenntnis des Strychnins.

(Geschlossen den 12. II. 1890.)

Diese Zeitschrift erscheint, in der Regel monatlich einmal, in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen.
Ladenpreis für den Jahrgang ℳ 12,—.

Alle Beiträge für das **„Archiv“** sind an die

Archiv-Redaction

Herrn Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder
Herrn Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig,

alle die Inserate u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das

Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins,
Berlin SW. 12, Zimmer-Straſse No. 3/4,
einzusenden.

Arbeit über das Chelidonin erhielt, indem derselbe durch die Analysen des Platin- und Goldsalzes, des salzsauren, salpetersauren, schwefelsauren Salzes, sowie der reinen, bei 125° getrockneten Base zu dem Schlufs gelangte, dafs diesem Alkaloide die Formel $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$ zuzuerteilen sei.

Verfasser analysierte daher zunächst sowohl das lufttrockene als auch das bei 125° getrocknete Chelidonin, welches Herr Professor Dr. E. Schmidt die Güte hatte, ihm als notorisch reines, selbst dargestelltes Material zur Verfügung zu stellen. Das mir übermittelte Alkaloid bildete gut ausgebildete, wasserhelle, glasglänzende monokline Krystalle, welche nach dem Trocknen bei 100°, bei 135° C. schmolzen.

Die Analyse ergab folgende Daten:

I. 0,2411 lufttrockene Substanz gaben: 0,5694 CO_2, 0,122 H_2O.
II. 0,2544 lufttrockene Substanz gaben: 0,6017 CO_2, 0,131 H_2O.
III. 0,2717 Substanz verloren bei 100° 0,0096 H_2O = 3,53 Proz. H_2O. bis auf 125° erhitzt im ganzen 0,0125 H_2O = 4,60 Proz. H_2O.
IV. 0,3484 Substanz gaben nach der Methode von Will und Varrentrapp 0,0918 Pt = 0,013 N = 3,73 Proz. N.

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$:
C	64,40	64,50	—	—	64,70 Proz.
H	5,62	5,72	—	—	5,66 „
N	—	—	—	3,73	3,77 „
H_2O	—	—	4,60	—	4,85 „

Da die vorstehenden Daten sehr gut mit den von Henschke ermittelten übereinstimmten, wurde von der bei 125° getrockneten Substanz nur eine Analyse ausgeführt:

0,2592 der bei 125° getrockneten Substanz gaben 0,6441 CO_2 = 67,77 Proz. C und 0,128 H_2O = 5,4 Proz. H.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5$:
C	67,77	67,98 Proz.
H	5,40	5,38 „

Wie aus diesen Daten ersichtlich ist, stimmen meine Analysen mit denen von A. Henschke gut überein.

Auch die s. Z. von Will[1] ausgeführten Analysen sind, wenigstens was den C- und H-Gehalt anbetrifft, mit der Formel $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$ vereinbar.

Dieser Forscher führte drei Analysen des bei 100° getrockneten

[1] Annalen d. Chemie u. Pharm. 35, 114.

Alkaloids aus (bei welcher Temperatur dasselbe zum gröfsten Teil sein Krystallwasser verliert), wobei er zu folgenden Resultaten gelangte:

	I.	II.	III.
C	69,07	68,76	68,30 Proz.
H	5,62	5,65	5,69 „

Berechnet man jedoch die von Will ermittelten Mengen der Kohlensäure und des Wassers nach dem gegenwärtig üblichen Atomgewicht, so ergeben sich die Zahlen:

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{20}H_{19}NO_5$:
C	68,14	67,83	67,37	67,98 Proz.
H	5,62	5,65	5,69	5,38 „

Auch der von Will bestimmte Pt-Gehalt des Pt-Doppelsalzes dürfte für die Formel $C_{20}H_{19}NO_5$ sprechen, da zwischen den von ihm gefundenen Prozentzahlen des Pt-Gehalts:[1] 17,42 und 17,60, und der für die obige Formel berechneten: 17,45, kein grofser Unterschied ist.

Nachdem so durch den Versuch von neuem festgestellt worden war, dafs dem Chelidonin die von A. Henschke aufgestellte Formel $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$ zukommt, schien es weiter von Interesse zu sein, zu konstatieren, ob das in der Wurzel von *Stylophoron diphyllum* enthaltene Alkaloid die gleiche Zusammensetzung besitzt, bezüglich ob dasselbe, wie es nach den Vorversuchen von E. Schmidt den Anschein hat, mit dem Chelidonin identisch ist. Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr E. Schmidt habe ich daher das fragliche Alkaloid, welches vorläufig mit dem Namen „Stylophorin" bezeichnet werden soll, aus Stylophoronwurzel in etwas gröfserer Menge dargestellt und dessen Zusammensetzung und Eigenschaften mit denen des Chelidonins verglichen.

Darstellung.

Zur Gewinnung der Stylophoronbasen wurden 5 kg grob gepulverter Stylophoronwurzeln mit schwefelsäurehaltigem Wasser wiederholt ausgekocht und die schleimige Masse durch ein grobmaschiges Sieb gegossen, da ein Kolieren durch Leinwand, Flanell etc. sich als unausführbar erwies. Da die schleimigen Auszüge auch bei längerem Stehen nicht absetzten, dagegen ein Vorversuch gelehrt hatte, dafs durch Alkoholzusatz der Schleim abgeschieden werden konnte, dampfte ich die

[1] Annalen d. Chemie u. Pharm. 35, 114.

erhaltenen Auszüge auf den vierten Teil ihres Volumens ein und fügte dann soviel Alkohol zu, dafs nach dem Absetzen eine klare, leicht filtrierbare Flüssigkeit resultierte. Der durch Filtrieren getrennte Schleim wurde hierauf nochmals mit schwefelsäurehaltigem Alkohol ausgekocht und dieser Auszug nach dem Filtrieren mit dem ersteren vereinigt.

Dem mit Ammoniak alkalisch gemachten, nach dem Auskochen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol verbliebenen Rückstande konnte durch Alkohol, Äther, Chloroform, Petroleumäther etc. kein Alkaloid mehr entzogen werden. Zur Isolierung der Alkaloide wurden daher die sauren alkoholischen Extrakte durch Destillation von Alkohol befreit, die aus dem Destillationsrückstande ausgeschiedenen harzartigen Massen abfiltriert und das Filtrat mit Ammoniak übersättigt. Der hierdurch erzeugte Niederschlag wurde alsdann nach dem Auswaschen und Trocknen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol ausgekocht, die filtrierten Auszüge nach Zusatz von Wasser von Alkohol befreit und der filtrierte Rückstand von neuem mit Ammoniak gefällt.

Das auf diese Weise gewonnene Präcipitat zeigte noch keineswegs einen einheitlichen Charakter, es wurde dasselbe daher, behufs weiterer Reinigung (zur Entfernung von Chelerythrin etc.), im lufttrockenen Zustande mit Äther erschöpft, die hierdurch erzielten blau fluorescierenden Auszüge (A) verdunstet, die bei der Extraktion restierenden Rohalkaloide dagegen in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und die klare Lösung mit dem mehrfachen Volumen rauchender Salzsäure gemischt.

Es resultierte hierdurch eine reichliche krystallinische, jedoch immer noch braun gefärbte Abscheidung, welche nach mehrtägigem Stehen von der Mutterlauge getrennt und auf porösen Thonplatten gepreſst wurde. Die salzsaure Mutterlauge lieferte, nach abermaliger Ausfällung mit Ammoniak, unter den gleichen Versuchsbedingungen eine weitere, jedoch etwas heller gefärbte, krystallinische Ausscheidung. Aus den hierdurch gewonnenen Hydrochloriden wurde alsdann die freie Base durch Fällen der wässerigen Lösung mit Ammoniak abgeschieden, letztere, nach dem Auswaschen und Trocknen, in chloroformhaltigem Alkohol gelöst, diese Lösung mit frisch ausgeglühter Tierkohle digeriert und schliefslich der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Die allmählich ausgeschiedenen Krystalle, welche in ihrem Äufseren eine grofse Ähnlichkeit mit Chelidonin zeigten, liefsen zwar in ihrer krystallographischen Ausbildung nichts zu wünschen übrig, jedoch besafsen sie noch gelbe Farbe. Letztere liefs sich auch durch wieder-

holtes Umkrystallisieren aus den gleichen Lösungsmitteln nicht vollständig entfernen, ebensowenig durch Behandlung der essigsauren wässerigen Lösung mit Bleiacetat und Schwefelwasserstoff. Dagegen gelang es das gesuchte Alkaloid in chemischer Reinheit dadurch zu erhalten, dafs die alkoholische Lösung desselben mit Salzsäuregas gesättigt, aus dem abgeschiedenen Hydrochlorid dann die freie Base isoliert und letztere hierauf von neuem in der gleichen Weise in das Hydrochlorid übergeführt wurde. Die aus dem wiederholt gereinigten Hydrochlorid durch Fällung mit Ammoniak erzielte Base bildete schliefslich ein weifses, krystallinisches Pulver, welches durch Lösen in chloroformhaltigem Alkohol und freiwilliges Verdunstenlassen dieser Lösung leicht in ansehnliche, vollkommen einheitliche Krystalle verwandelt werden konnte.

Eigenschaften. Das in der angegebenen Weise gewonnene Stylophorin bildete ansehnliche, wasserhelle, glasglänzende Krystalle, welche in dem Äufseren und in den Löslichkeitsverhältnissen in jeder Beziehung mit dem Chelidonin übereinstimmten. Den Schmelzpunkt des Stylophorins fand ich nach dem Trocknen bei 100° bei 135° C. E. Schmidt und Eykman ermittelten den Schmelzpunkt bei der gleichen Temperatur. Das Gleiche gilt für das Chelidonin.

Gegen Alkaloidreagentien zeigte das Stylophorin in essigsaurer Lösung das folgende, dem Chelidonin durchaus entsprechende Verhalten:

Lösung 1 : 100.

Wismutjodidjodkalium	=	weifse Fällung,
Quecksilberjodidjodkalium	=	„ „
Phosphomolybdänsäure	=	„ „
Gerbsäure	=	„ „
Jodjodkalium	=	gelbbraune „
Kaliumcadmiumjodid	=	weifse „
Phosphowolframsäure	=	„ „
Pikrinsäure	=	gelbe „
Platinchlorid	=	gelbweifse „
Goldchlorid	=	orangerote „
Quecksilberchlorid	=	erst Trüb., dann flock. Niederschl.,
Bleiessig	=	weifse Fällung,
Chromsaures Kalium	=	gelber Niederschlag,
Bromwasser	=	gelbe Fällung.

Das Alkaloid in Substanz zeigte nachstehende Reaktionen:

Konzentrierte Schwefels.	= gelb, braun, kirschr. u. schliefsl. viol.
Froehde's Reagens	= dunkelgrün, dann blaugrün.
Erdmann's Reagens	= grün längere Zeit, dann vom Rande her gelb werdend.
$H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$	= grasgrün, dann blaugrün, schliefslich schmutzig grün.
Vanadinschwefelsäure	= hellgrün, dunkelgrün, blaugrün, schliefslich schmutzig grün.
Konzentr. Salpetersäure	= gelb.

Die Farbenreaktionen wurden hier, wie auch bei den später beschriebenen Alkaloiden, in der Weise ausgeführt, dafs eine Spur des zu einem feinen Pulver verriebenen Alkaloids mit 2 Tropfen des betreffenden Reagens auf einem Uhrglase zusammengebracht wurde. Unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe wurden dann die Farbenerscheinungen resp. -veränderungen notiert. Wendet man ganze Krystalle an oder unterläfst man das Umrühren, so kommt man zu wesentlich anderen Resultaten. Obige Reaktionen wurden mit dem Chelidonin sowie dem Stylophorin zu gleicher Zeit angestellt, und bei beiden Basen waren die Ergebnisse vollständig dieselben. Zu bemerken ist noch, dafs ich, entgegen der Angabe von A. Henschke,[1] Brom wirke auf Chelidonin nicht ein, gefunden habe, dafs, wenn man zu der in HCl oder $C_2H_4O_2$ bewirkten Lösung nach dem Erkalten Bromwasser gibt, ein schön gelber Niederschlag erhalten wird.

Es liefert also auch das Chelidonin wie viele andere Alkaloide mit Brom ein Substitutions- bezüglich ein Additionsprodukt.

Die Analysen des Stylophorins lieferten folgende Daten:

0,1735 g der lufttrockenen Base verloren bei 125° 0,0082 g an Gewicht.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$:
H_2O 4,72 Proz.	4,85 Proz.

I. 0,1842 der lufttrockenen Substanz gaben 0,4348 Kohlensäure und 0,859 Wasser.

II. 0,4654 der lufttrockenen Substanz lieferten nach der Methode von Will und Varrentrapp 0,119 Platin = 0,01687 Stickstoff.

---

[1] Diese Angabe bezieht sich nur auf das Verhalten des Chelidonins in Chloroformlösung gegen Brom (s. Inaugural-Dissertation). E. S.

	Gefunden:	Berechnet auf $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$:
C	64,37 Proz.	64,70 Proz.
H	5,18 „	5,66 „
N	3,62 „	3,77 „

III. 0,1672 der bei 125° getrockneten Substanz gaben 0,4156 Kohlensäure und 0,0838 Wasser = 67,79 Proz. Kohlenstoff und 5,56 Proz. Wasserstoff.

Berechnet auf $C_{20}H_{19}NO_5$:
C = 67,98 Proz. H = 5,38 Proz.

Die gefundenen Werte dürften mit den für die Formel $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$ berechneten Prozentzahlen wohl vereinbar sein.

Stylophorin-Goldchlorid.

$C_{20}H_{19}NO_5HCl$, $AuCl_3$.

Salzsaures Stylophorin wurde zur Darstellung dieses Doppelsalzes in heifsem Wasser gelöst, die Lösung mit wenigen Tropfen Salzsäure angesäuert und mit Goldchloridlösung im Überschufs versetzt. Es fiel hierdurch ein orangerot gefärbter, flockiger Niederschlag, welcher sich nach dem Auswaschen und Trocknen als löslich in Alkohol erwies. Die gesamte Menge des Niederschlages wurde daher in Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten schieden sich dunkelrote, zu Büscheln vereinigte nadelförmige Krystalle aus. Bei 100° getrocknet verloren dieselben kein Krystallwasser.

I. 0,2236 des bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Glühen bis zum konstanten Gewicht 0,0635 Au.
II. 0,1706 Substanz gaben 0,1423 AgCl = 0,035 Cl.
III. 0,2236 Substanz gaben nach dem Verbrennen 0,2844 CO_2 und 0,0629 H_2O.
IV. 0,1831 Substanz gaben nach dem Verbrennen 0,2300 CO_2 und 0,0521 H_2O.

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{20}H_{19}NO_5HCl$, $AuCl_3$:
C	34,68	34,28	—	—	34,64 Proz.
H	3,12	3,16	—	—	2,88 „
Cl	—	—	20,51	—	20,49 „
Au	—	—	—	28,39	28,39 „

Stylophorin-Platinchlorid.

$[C_{20}H_{19}NO_5HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$.

Dieses Salz wurde analog dem Goldsalz durch Fällen der heifsen Lösung des HCl-Salzes mit überschüssigem Platinchlorid dargestellt. Der entstandene Niederschlag war von gelblich-weifser Farbe. Aus Alkohol war dieses Salz nicht krystallisiert zu erhalten.

I. 0,2361 des lufttrockenen Salzes verloren bei 100°
0,0087 H_2O = 3,68 Proz. H_2O.
Berechnet für $[C_{20}H_{19}NO_5HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$:
H_2O 3,10 Proz.

II. 0,2274 des bei 100° getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen bis zum konstanten Gewicht 0,0394 Pt.

III. 0,1557 des bei 100° getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale 0,2442 CO_2 und 0,0551 H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $[C_{20}H_{19}NO_5HCl]_2PtCl_4$:
C	42,77 Proz.	43,03 Proz.
H	3,93 „	3,60 „
Pt	17,32 „	17,45 „

Salzsaures Stylophorin.

Dieses Salz wurde gewonnen durch Einleiten von HCl-Gas in die alkoholische Auflösung der freien Base und Umkrystallisieren des Niederschlages aus heifsem Wasser. Es bildet bei langsamer Abkühlung des Lösungsmittels feste, würflige Krystalle, welche in Wasser schwer löslich sind. Bei 100° getrocknet verliert dasselbe kein Wasser.

I. 0,1863 Substanz gaben 0,0671 AgCl = 0,0170 HCl.

II. 0,3627 Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale 0,8139 CO_2 und 0,1779 H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5HCl$:
C	61,20 Proz.	61,61 Proz.
H	5,44 „	5,13 „
HCl	9,12 „	9,37 „

Salpetersaures Stylophorin.

Das Nitrat wurde dargestellt durch Auflösen des Alkaloids in heifsem Alkohol und Versetzen der alkoholischen Lösung mit verdünnter Salpetersäure bis zur sauren Reaktion. Die gewonnenen farblosen säulenförmigen Krystalle verloren bei 100° getrocknet nichts an Gewicht. Eine Elementaranalyse ergab für C und H folgende Resultate:

0,1762 g gaben 0,3727 CO_2 und 0,081 H_2O = 57,68 Proz. C und 5,10 Proz. H.

Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5HNO_3$:
C 57,69 Proz.
H 4,80 „

Es mag hier zur besseren Übersicht eine Zusammenstellung der von Will, Eykman, A. Henschke (l. c.) für Chelidonin ermittelten Werte, sowie der vom Verfasser für das Chelidonin und Stylophorin erzielten Resultate folgen:

Will	Eykman	A. Henschke	Verfasser		Berechnet
		Lufttrockene Substanz.			
	Chelidonin		Chelidon.	Stylophor.	$C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$
	Im Mittel:		Im Mittel:		
C —	63,36	—	64,45	64,37	64,70
H —	5,68	—	5,18	5,18	5,66
N —	4,09	—	3,75	3,62	3,77
		Getrocknete Substanz.			
100°		125°	125°	125°	$C_{20}H_{19}NO_5$
Im Mittel:		Im Mittel:			
C 67,78°	—	67,79	67,77	67,79	67,98
H 5,65	—	5,48	5,40	5,56	5,38
N 12?	—	3,85	—	—	—
H_2O 4,8	—	4,80	4,60	—	—
	Platin-Doppelsalz, bei 100°, $(C_{20}H_{19}NO_5HCl)_2PtCl_4$.				
		Im Mittel:			
Pt 17,5	17,48	17,48	—	17,32	17,45
C —	—	42,87	—	42,77	43,03
H —	—	4,04	—	3,93	3,60
N —	—	2,48	—	—	2,42
H_2O —	3,60	4,11	—	3,83	3,10
	Gold-Doppelsalz, $C_{20}H_{19}NO_5HClAuCl_3$, krystallisiert. Verliert bei 100° kein Wasser.				
		Im Mittel:			
C —	—	34,40	—	34,48	34,64
H —	—	3,01	—	3,14	2,88
Cl —	—	20,35	—	20,51	20,49
Au —	—	28,21	—	28,39	28,39
	Salzsaures Salz, $C_{20}H_{19}NO_5HCl$.				
		Im Mittel:			
C —	—	61,46	—	61,20	61,61
H —	—	5,25	—	5,44	5,13
HCl —	—	9,12	—	9,12	9,37
	Salpetersaures Salz, $C_{20}H_{19}NO_5HNO_3$.				
		Im Mittel:			
C —	—	57,69	—	57,68	57,69
H —	—	4,80	—	5,10	4,80

Aus vorstehenden Daten dürfte zur Genüge hervorgehen, dafs das Stylophorin mit dem Chelidonin identisch ist. Die Identität ergibt sich nicht allein durch das chemische Verhalten, sondern auch durch die Übereinstimmung in der Krystallform. Herr Professor Dr. Luedecke, welcher die Güte hatte, die Krystalle des Stylophorins zu messen, teilt mir darüber folgendes mit:

Das Stylophorin stimmt mit dem früher gemessenen Chelidonin (s. diese Zeitschrift 1888, p. 626) in den Winkeln, in der Säulenform und der Zone p : c, also Säule zur Pyramide zur Basis vollkommen überein.

	Chelidonin gemessen:	Chelidonin berechnet:	Stylophorin gemessen:
$\bar{1}10 : \bar{1}11 =$	31° 34′	31° 31,5′	31° 31,5′
$\bar{1}11 : 001 =$	60° 58′	—	60° 21′
$\bar{1}11 : 001 =$	60° 58′	—	60° 38′
$001 : 1\bar{1}0 =$	87° 12′	87° 30,5′	87° 49′

In 001 liegen die Auslöschungen, der monosymmetrischen Symmetrie entsprechend, diagonal.

A. Henschke (l. c.) fand, dafs das Chelidonin bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung ein ähnliches Verhalten wie Morphin zeigt, indem dabei nur Kohlensäure, Oxalsäure, Methylamin und Ammoniak gebildet werden. Hierdurch veranlafst, versuchte ich, ob das Chelidonin auch durch Behandeln mit Salzsäure vielleicht ein ähnliches Zersetzungsprodukt liefert, wie das Morphin. Zu diesem Zweck wurden einige Gramm krystallisierten Chelidonins (Stylophorins) mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre drei Stunden lang auf 150° erhitzt. Es scheint jedoch hierdurch eine nahezu vollständige Zerstörung des Alkaloids veranlafst zu werden, denn der Inhalt der Röhre bestand aus einer schwarzen, kohligen Masse, der durch verschiedene Lösungsmittel nichts entzogen werden konnte, ebenso lieferte die Salzsäure nach dem Verdünnen mit Wasser und Versetzen mit Ammoniak nur noch einen geringen Niederschlag. Beim Erhitzen des Chelidonins (Stylophorins) mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 100° wurde letzteres nicht ganz gelöst. Die Salzsäure hatte eine grüne Farbe angenommen, die aber nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser unter Bildung eines geringen, braunen Bodensatzes nach einiger Zeit verschwand. Das Volumen der nicht in Lösung gegangenen

Krystalle hatte sich vergrößert; dieselben wurden zur näheren Charakterisierung in viel Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, durch Kochen gelöst und die Lösung mit Ammoniak behandelt. Nach Auflösung des getrockneten Niederschlages in chloroformhaltigem Alkohol und Verdunsten der Flüssigkeit schieden sich nur Chelidoninkrystalle aus, erkennbar durch Form und Schmelzpunkt. Unter letzteren Bedingungen scheint somit das Chelidonin durch Salzsäure nicht zersetzt zu werden. Wenn auch dieser Versuch nicht den Erfolg hatte, eine Analogie zwischen Chelidonin und Morphin darzuthun, so scheinen doch die physiologischen Eigenschaften, welche Herr Professor Dr. Hans Meyer festzustellen die Liebenswürdigkeit hatte, auf eine gewisse Verwandtschaft des Chelidonins mit dem Morphin hinzudeuten. Das Ergebnis der physiologischen Untersuchung war, nach gütiger Mitteilung von Herrn Professor Dr. H. Meyer, folgendes:

„Chelidoninum sulfuricum, in 5 proz. Lösung verwandt, bewirkt in Dosen von einigen Centigrammen an Fröschen centrale Lähmung, die sich anfangs in schlaffen, schlecht koordinierten Bewegungen, schliefslich in völliger Unfähigkeit zu spontaner Bewegung äufsert. Die Erregbarkeit der motorischen Muskeln bleibt dagegen intakt. Die Reaktion gegen chemische, später auch gegen taktile, Reize nimmt erheblich ab, um schliefslich ganz zu schwinden.

In diesem Zustande liegen die Tiere vollkommen gelähmt und reaktionslos da, nur die Thätigkeit des Herzens und der Respiration dauert einstweilen fort. Bei Säugetieren kommt es nach Applikation von 4 bis 6 cg ebenfalls zu grofser Unsicherheit der Bewegungen, sowie zu einer Art Narkose: die Empfindlichkeit ist stark vermindert; Nadelstiche, Kniffe, Schnitte werden nicht beantwortet, auch läfst sich das vergiftete Tier ohne Widerstand in unnatürliche Lage bringen und verharrt in derselben längere Zeit; dabei scheint die Reflexfunktion des Rückenmarks erhalten zu sein.

Stärkere taktile Reize rufen in gewohnter Weise Reflexbewegungen hervor. Der ganze Zustand gleicht in vieler Beziehung der Morphinnarkose; auch die Herzthätigkeit scheint in ähnlicher Weise beeinflufst zu werden. Die Zahl der Pulse nimmt erheblich ab, besonders stark bei Fröschen und Kaninchen; bei Katzen in viel geringerem Grade. An Menschen konnten entscheidende Versuche noch nicht angestellt werden. Aufser den centralen Lähmungserscheinungen bewirkt das Chelidonin aber auch eine Lähmung der peripheren sensiblen Nervenapparate. Taucht

man ein Bein eines Frosches in 5 proz. Chelidoninlösung, so wird dasselbe vollkommen insensibel, während die motorische Erregbarkeit normal bleibt.

Werden einige Tropfen der Lösung in den Bindehautsack am Auge eines Kaninchens oder Meerschweinchens injiziert, so wird nach einigen Minuten die Cornea für Stiche, oberflächliche Schnitte und dergleichen unempfindlich. Auch beim Menschen tritt ohne vorangehende Reizung eine, allerdings nur geringe, Abstumpfung der Corneal-Empfindlichkeit ein. Vollständige Anästhesierung zum Zwecke schmerzfreier Operationen läfst sich jedoch mit Chelidonin nicht erzielen."

Da die Einwirkung der Salzsäure auf Chelidonin resultatlos verlief, so wurde das Verhalten dieser Base gegen Jodwasserstoff untersucht.

Nach der von Zeisel angegebenen Methode im Glycerinbade mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, wurde kein Jodmethyl gebildet. Die vorgelegte alkoholische Silbernitratlösung wurde kaum merklich getrübt. Die Base enthält somit keine Methoxylgruppe. Es würde dies Verhalten der Vermutung von A. Henschke (l. c.) widersprechen, nach welcher das Chelidonin vielleicht als ein Methoxylchelerythrin aufzufassen ist. eine Vermutung, zu der allerdings unter allem Vorbehalt nur der Umstand Veranlassung gab, dafs die Formel des Chelidonins $C_{20}H_{19}NO_5$ sich durch einen Mehrgehalt von $CH_2.OH$ von der von Schiel für das Chelerythrin aufgestellten Formel $C_{19}H_{17}NO_4$ unterscheidet.

Das Stylophorin (Chelidonin) ist zwar das hauptsächlichste, keineswegs jedoch aber das einzige Alkaloid, welches in der Wurzel von *Stylophoron diphyllum* vorkommt; in geringer Menge finden sich vielmehr darin wenigstens noch zwei andere, von dem Chelidonin wesentlich verschiedene Basen. Bei der Schwierigkeit, das zu einer eingehenderen Untersuchung letzterer Alkaloide erforderliche Rohmaterial zu beschaffen, mufs ich mich leider vorläufig auf wenige Bemerkungen hierüber beschränken. Sobald jedoch gröfsere Mengen Stylophoronwurzeln zu einem civilen Preise erhältlich sein werden, soll die Untersuchung auch dieser Basen, die dem Anschein nach in Beziehung zu den in den Wurzeln von *Chelidonium majus* und *Sanguinaria canadensis* enthaltenen Alkaloiden stehen, von neuem in Angriff genommen werden.

Zur Isolierung anderweitiger Alkaloide diente der beim Verdunsten des ätherischen Auszuges der Rohalkaloide (A, s. S. 99) verbleibende harzartige Rückstand. Letzterer löste sich bei der Digestion mit verdünnter Salzsäure nur teilweise, unter Zurücklassung eines bräunlichen Harzes (B), auf. Aus der erzielten, intensiv rot gefärbten Lösung

schieden sich beim Kochen weifsliche Krystalle aus, welche im Vereine mit jenem ungelöst gebliebenen Harze (B) durch Kochen mit viel Wasser, dem etwas Salzsäure zugefügt war, nach Möglichkeit gelöst wurden. Ammoniak rief in dieser Lösung eine flockige Abscheidung hervor, welche nach dem Auswaschen und Trocknen durch Lösen in chloroformhaltigem Alkohol und freiwilliges Verdunstenlassen dieser Lösung zur Krystallisation gebracht werden konnten. Die auf diese Weise gewonnenen Krystalle zeigten jedoch keinen einheitlichen Charakter, da neben Stylophorin (Chelidonin), welches sich durch die Form und durch den Schmelzpunkt kennzeichnete, auch nadelförmige Krystalle abgeschieden waren. Letztere wurden ausgelesen und aus Essigäther umkrystallisiert. Es resultierten hierdurch nadelförmige, fast farblose, bei 193 bis 195° C. schmelzende Krystalle, welche sich in verdünnter Salzsäure als nahezu unlöslich, in verdünnter Schwefelsäure als schwer löslich erwiesen. Aus letzterer Lösung schied sich das gebildete Sulfat in Nadeln aus. Die Menge dieses Alkaloids reichte zu einer näheren analytischen Untersuchung nicht aus, ich mufste mich daher zunächst darauf beschränken, das Verhalten dieser Base gegen Alkaloidreagentien zu studieren. In essigsaurer Lösung zeigte dieselbe folgendes Verhalten:

Wismutjodidjodkalium	=	rotgelbe Fällung,
Gerbsäure	=	keine „
Phosphowolframsäure	=	weifse „
Kaliumcadmiumjodid	=	„ „
Phosphomolybdänsäure	=	weifsgelbe „
Quecksilberjodidjodkalium	=	weifse, käsige Fällung,
Kaliumchromat	=	gelbe Fällung,
Bromwasser	=	gelbe Trübung, dann gelbe, käsige Flocken.

Ein Gemisch der Auflösungen von Eisenchlorid und Ferricyankalium wurde nicht verändert, erst nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit grün gefärbt. Mit konzentrierter Schwefelsäure wurde das Alkaloid vorübergehend gelb, blafsgrün, dann schwach violett, zuletzt braun.

Salpetersäure rief nur eine Gelbfärbung hervor, die sich nicht veränderte.

Froede'sches Reagens: gelb, grün, blaugrün, intensiv blau, schliefslich lange Zeit blaugrün.

Erdmann'sches Reagens: Gelb, prächtig grün, vom Rande her vorübergehend blau, dann schmutzig grün.

Vanadin-Schwefelsäure: grün, blaugrün, lange Zeit sehr schön blau, dunkel blaugrün.

Der durch Kaliumchromat in der Alkaloidlösung erzeugte Niederschlag zeigte nach dem Auswaschen gegen konzentrierte Schwefelsäure folgendes Verhalten: Es wurde sofort eine schön grüne Färbung hervorgerufen, welche später in braun überging.

Die intensiv rot gefärbte Flüssigkeit, welche die in Salzsäure leicht löslichen Körper des ätherischen Auszuges der Rohalkaloide (A) enthalten konnte, wurde mit Ammoniak versetzt und der abgeschiedene braune Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen hierauf mit Äther im Soxhlet'schen Apparate extrahiert. Der Niederschlag löste sich hierbei nur zum Teil zu einem blau fluorescierendem Liquidum, aus welchem trockener Chlorwasserstoff eine intensiv rot gefärbte, krystallinische Masse ausschied, die aus Wasser in schön rot gefärbten, den Hydrochloriden des Chelerythrins und Sanguinarins sehr ähnlichen Nadeln krystallisierte. Ob diese Krystalle zu den Salzen letzterer Alkaloide in Beziehung stehen oder vielleicht mit dem einen oder anderen derselben identisch sind, habe ich vorläufig aus Mangel an Material nicht entscheiden können. Es war dies um so weniger möglich, als das Sanguinarin von Naschold (Journ. f. prakt. Chemie 106, 385) nach den Untersuchungen von Herrn G. König (Privatmitteilung) aus einem Gemisch mehrerer Alkaloide besteht.

Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.

Drei neue Bleiverbindungen.

Von Dr. Georg Kafsner.

(Eingegangen den 9. XII. 1889.)

In dem Bestreben, einen Ersatz für das von mir früher als Oxydationsmittel vorgeschlagene mangansaure Baryum aufzufinden, habe ich versucht, neue Verbindungen herzustellen, oder aber eine neue Kombination bekannter Verbindungen zu gewinnen, durch welche es möglich

ist, Sauerstoff der Luft zu entziehen und denselben durch einfache Behandlung an oxydierbare Substanzen abzugeben. Bei diesen Versuchen ging ich zunächst von der Annahme aus, dafs durch die Gegenwart von Bleioxyd eine höhere Oxydation des Baryumoxyds zu Baryumsuperoxyd viel leichter erreicht werden könne, als dies beim Erhitzen des Baryumhydroxyds für sich möglich ist, indem die beim Erhitzen des Bleioxyds in schwacher Rotglut entstehende Mennige Sauerstoff an das Baryumhydroxyd abtritt.

Der beim Zusammenschmelzen gleicher Gewichtsteile Baryumhydroxyd und Bleioxyd von mir erhaltene Körper bestand aber nicht, wie ich erwartet hatte, aus Baryumsuperoxyd, sondern war eine neue, schwarz gefärbte Verbindung von Baryum, Blei und Sauerstoff, nämlich bleisaures Baryum, Ba_2PbO_4, wie dies ihr in dem folgenden geschildertes Verhalten gegen Reagentien zeigt.

Salzsäure löste dieselbe zu einer gelbgrünen Flüssigkeit auf, welche beim Erwärmen reichlich Chlor abgab und darauf während des Erkaltens einen weifsen krystallinischen Niederschlag von Chlorblei ausschied. Salpetersäure bewirkte Zersetzung unter Abscheidung von Bleisuperoxyd; in der von dieser abfiltrierten Flüssigkeit rief ein Zusatz von Schwefelsäure einen dicken weifsen Niederschlag von Baryumsulfat, vermischt mit wenig Bleisulfat, hervor. Es war somit kein Zweifel, dafs keine höhere Oxydation des Baryums, sondern nur eine solche des Bleies stattgefunden hatte. Dies Verhalten ist um so auffallender, als gerade die höheren Sauerstoffverbindungen des Bleies in der Hitze leichter zerfallen, als das Hyperoxyd des Baryums. Für dasselbe kann keine andere Erklärung gegeben werden, als dafs die Gegenwart des Baryumhydrats auf das Bleioxyd einen derartigen Einflufs übt, dafs es sich mit mehr Sauerstoff, als es sonst der Fall ist, zu beladen vermag und nunmehr dem Baryumhydrat als Säure gegenübertritt.

Bei den Versuchen, die Zusammensetzung der eigentümlichen Verbindung festzustellen, stiefs ich insofern auf Schwierigkeiten, als eine Isolierung derselben nicht gelingen wollte. Sie war nämlich in Wasser, Alkohol u. dergl. indifferenten Lösungsmitteln vollkommen unlöslich, während sie von allen Säuren zersetzt wurde. Ich wählte daher einen induktiven Weg zur Ermittelung der Zusammensetzung und benutzte aufserdem an Stelle des Baryumhydroxyds Baryumcarbonat, welches wegen Abwesenheit von Krystallwasser manche Vorzüge bot. Meine Versuche ergaben zunächst, dafs das an der Luft zur hellen Rotglut erhitzte Bleioxyd imstande ist, die Kohlensäure des Baryumcarbonats auszutreiben und sich

mit der Base desselben zu verbinden. Darauf glühte ich einmal eine innige Mischung gleicher Äquivalente Baryum- und Bleicarbonat, sodann eine solche, welche von letzterem $1^1/_2$, endlich 2 Äquivalente auf 1 Äquivalent Baryumcarbonat enthielt, stark an der Luft und prüfte, ob von dem einen oder dem anderen Körper ein unverbundener Rest geblieben war. In einer zweiten Versuchsreihe wurde das Verhältnis umgekehrt, d. h. es wurde auf 1 Äquivalent Bleioxyd $1^1/_2$ bezw. 2 Äquivalente Baryumcarbonat gewählt. Eine Mischung von gleichen Äquivalenten Bleioxyd und Baryumcarbonat ergab kein befriedigendes Resultat, da immer noch ein Überschufs von Bleioxyd vorhanden war, was daran erkannt wurde, dafs das Filtrat der durch Zersetzen des Pulvers mit Salpetersäure erhaltenen Flüssigkeit starken Niederschlag mittels Schwefelwasserstoff gab.

Dagegen zeigten die Versuche, dafs das Verhältnis von 1 Äquivalent Bleioxyd auf 2 Äquivalente Baryumcarbonat das richtige war, denn in diesem Falle war weder ein erhebliches, von Kohlensäure herrührendes Aufbrausen, noch ein Niederschlag von Schwefelblei (eine bräunliche Trübung kann dabei vernachlässigt werden) in der durch Salpetersäure bewirkten Lösung bezw. Filtrate wahrzunehmen.

Aufser dieser qualitativen Prüfung stand mir in der Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Verbindung ein Mittel zu Gebote, durch welches jeder Fortschritt in der Zunahme der Oxydation konstatiert und damit die Zusammensetzung des Körpers kontroliert werden konnte. Blieb z. B. die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs nach fortgesetztem Glühen der Mischung in mehreren auf einander folgenden Analysen konstant, so war dies ein Zeichen, dafs eine weitere Oxydation nicht möglich und somit die Grenze der Sauerstoffabsorption erreicht war.

So erhielt ich z. B. bei einer derartigen Untersuchungsreihe in einer zuerst genommenen Probe der Baryum-Bleimischung nach etwa halbstündigem Glühen 2,32 Proz. disponiblen Sauerstoff.[1] Nach einer später erfolgten Untersuchung erhielt ich 2,59 Proz. disponiblen Sauerstoff und am Schlusse endlich 2,86 Proz., worauf eine weitere Sauerstoffzunahme nicht mehr zu konstatieren war.

Die Bestimmung des disponiblen Sauerstoffs geschah in der Weise, dafs in der Regel 3 dcg des betreffenden Körpers mit 1 dcg chemisch reiner Oxalsäure unter Zufügung verdünnter Salpetersäure in der Wärme gelöst wurden. War die Flüssigkeit klar geworden, so wurde der jetzt noch vorhandene Überschufs der Oxalsäure mit Hilfe titrierter Chamäleonlösung zurückgemessen.

---

[1] Unter der Bezeichnung „disponibler Sauerstoff“ verstehe ich jene Quantität Sauerstoff, welche in den betreffenden Verbindungen durch Einwirkung von Reagentien nutzbar gemacht werden kann, welche also mit Salzsäure Chlor gibt und Oxydationswirkungen auszuführen vermag, wie dies z. B. das eine Atom Sauerstoff des Mangansuperoxyds, Baryumsuperoxyds, Bleisuperoxyds und anderer Verbindungen bewirkt.

Das Resultat wurde auf Oxalsäure berechnet und von der anfangs zugesetzten Menge letzterer abgezogen. Aus der Differenz wurde der disponible Sauerstoff nach folgender Gleichung II berechnet:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}\text{COOH}\\ |\\ \text{COOH}\end{matrix} + 2\,H_2O + O = 2\,CO_2 + 3\,H_2O$$

II. 126 : 16 = Differenz : x.

Gleichung I gibt den chemischen Vorgang der Oxydation wieder. Aufser der Salpetersäure eignen sich zum Lösen der Bleiverbindung mit Hilfe von Oxalsäure auch noch Essigsäure, wobei man vor dem Zurücktitrieren mit Kaliumpermanganat Schwefelsäure hinzufügen mufs. Der hierbei entstehende Niederschlag von Bleisulfat übt keine Störung aus.

Ich möchte sogar diese letztere Bestimmungsweise in Zukunft jeder anderen vorziehen, da mir zuweilen bei der Anwendung von Salpetersäure einige unerklärliche Differenzen vorgekommen sind, welche bei der Benutzung von Essigsäure und Schwefelsäure nicht auftraten. Indessen waren sie nicht derart, dafs sie das Resultat erheblich beeinflufst hätten.

Ich fand also am Schlusse einer derartigen Versuchsreihe, dafs 2,86 Proz. disponiblen Sauerstoffs gebunden worden waren, während die theoretische Berechnung deren 2,94 verlangt.

Das Präparat besitzt demnach nach den Ergebnissen der qualitativen und titrimetrischen Analyse eine der Formel Ba_2PbO_4 entsprechende Zusammensetzung und kann als das Baryumsalz der hypothetischen Orthobleisäure H_4PbO_4 oder kurzweg als bleisaures Baryum aufgefafst werden.

Die Darstellung desselben aus dem Carbonat des Baryums vollzieht sich viel schwieriger und erfordert bei weitem höhere Temparatur als diejenige aus Baryumhydrat. Während das bleisaure Baryum in letzterem Falle bereits in der Hitze der Bunsenflamme entsteht, gibt eine Mischung von Bleioxyd mit Baryumcarbonat den Körper erst bei der Temperatur, welche eine Glasbläserlampe zu erzeugen vermag.

In ähnlicher Weise wie das bleisaure Baryum konnte nun auch das bleisaure Strontium aus Strontiumhydrat bezw. Strontiumcarbonat dargestellt werden. Die Eigenschaften dieses Salzes sind ganz analog denen der ersteren Verbindung, nur die Farbe desselben ist verschieden: das bleisaure Strontium ist ein Körper von dunkler, schokoladenbrauner Farbe.

Man konnte jetzt erwarten, dafs auch das dritte der Erdalkalimetalle, das Calcium, sich dem Bleioxyd gegenüber nicht anders wie die beiden anderen verhalten und eine Verbindung der Formel Ca_2PbO_4 liefern würde.

Dies ist auch in der That der Fall, nur mit dem Unterschiede, dafs sich die Bildung des bleisauren Calciums viel leichter als die der Baryum- und Strontiumsalze vollzieht. Während bei jenen helle Rotglut erforderlich war, genügte bei diesen schon mittlere Rotglut und zur Darstellung im kleinen eine Hitze, wie sie die Bunsenflamme zu erzeugen vermag.

Auch verhielt sich die Mischung von Calciumcarbonat und Bleioxyd vom Anfange bis zum Ende insoweit verschieden, als sie nicht zusammenbackte, sondern stets pulverförmig blieb. Ja, zu einem gewissen Zeitpunkte wurde die Masse so porös und locker, dafs sie mit gröfster Leichtigkeit, ähnlich wie Lykopodium-Sporen, bewegt werden konnte. Durch dieses Verhalten war ein gänzliches Durchdringen des Pulvers durch den Sauerstoff der Luft möglich und die Folge davon war, dafs der bleisaure Kalk bei genügend hoher Temperatur und reichlichem Luftzutritt in bereits zehn Minuten hergestellt werden konnte. Man erkennt den Zeitpunkt, an welchem die Verbindung gebildet ist, daran, dafs eine Probe des Präparates beim Übergiefsen mit verdünnter Salpetersäure kein Aufbrausen mehr zeigt und im Filtrat durch Schwefelwasserstoff kein Niederschlag, höchstens vielleicht eine schwache, bräunliche Färbung entsteht.

Der so gewonnene bleisaure Kalk bildet ein schweres Pulver von gelblich-roter Farbe, welches sich im Aussehen kaum von pulverisiertem Bleioxyd unterscheidet.

Von den Eigenschaften der drei neuen Verbindungen seien folgende erwähnt:

In Wasser sind sie sämtlich unlöslich; doch vermögen sie demselben mit der Zeit eine alkalische Reaktion zu erteilen, wobei sich beim Stehen an der Luft an der Oberfläche des Wassers eine weifsliche Haut von Erdalkali-Carbonat bildet. Von den Säuren werden sie sämtlich zerlegt, und zwar von Salzsäure unter Entwickelung von Chlor, von den übrigen unter Abscheidung von Bleisuperoxyd, welches somit als das Anhydrid der Orthobleisäure H_4PbO_4 aufzufassen ist, ähnlich wie dies vom Kohlendioxyd in Bezug auf die hypothetische Orthokohlensäure H_4CO_4 gilt.

Will man mit Säuren eine klare Lösung der betreffenden drei Verbindungen erzielen, so kann dies nur mit Hilfe einer reduzierenden Substanz, z. B. Oxalsäure, Zucker u. s. w. geschehen. Am besten eignen sich von den Säuren zu diesem Zweck die Salpetersäure und heifse Essigsäure.

Aber nicht nur die starken Mineralsäuren vermögen die Plumbate der Erdalkalien zu spalten, auch die schwache Kohlensäure ist dazu

imstande. Schon wenn man die Präparate an feuchter, kohlensäurehaltiger Luft liegen läfst, so gibt sich wenigstens bei dem Baryum- und Calciumplumbate durch Annahme einer braunen Farbe die Bildung von Bleisuperoxyd zu erkennen. Noch rascher erfolgt die Zerlegung, wenn man die Salze mit Wasser zu einem Brei anrührt und in diesen bei schwacher Erwärmung Kohlensäure einleitet. Hier bildet sich fast sofort Bleisuperoxyd neben den kohlensauren Salzen der Erdalkalien, namentlich wenn dem Wasser eine geringe Menge Alkalicarbonat zugesetzt ist.

Dieser Umstand brachte mich auf die Vermutung, dafs auch die Bicarbonate der Alkalien eine Zerlegung dieser Verbindungen bewirken würden, da der Zusatz von Alkalicarbonat in obigem Falle gewissermafsen nur als Kohlensäure-Träger aufzufassen ist. In der That vermögen die Bicarbonate schon in der Kälte die Verbindungen zu zerlegen. Diese Zersetzung ist aufserdem mit einer beträchtlichen Temperaturerhöhung verbunden, wenn man die Salze und unter diesen besonders das bleisaure Calcium mit der berechneten Menge zerriebenen Kaliumbicarbonats sowie etwas Wasser mischt und die Mischung bis etwa 40° C. erhitzt. Von dem Momente ab, wo das Gemenge anfängt sich braun zu färben, beobachtet man eine rasche Steigerung der Temperatur, welche sich in kurzer Zeit bis zum Siedepunkte des Wassers erheben kann. Die Zersetzbarkeit der drei Plumbate ist aber nicht allein auf freie oder locker bezw. halb gebundene Kohlensäure beschränkt, sie kann sogar durch die ganz gebundene Kohlensäure der Monocarbonate der Alkalien bewirkt werden. Man braucht diese Körper nur eine gewisse Zeit lang mit verdünnter Soda- oder Pottaschenlösung zu kochen, um die Bildung von Bleisuperoxyd und Erdalkalicarbonat wahrzunehmen. Selbstverständlich mufs bei dieser Reaktion das Alkali selbst in Freiheit gesetzt werden. Man erhält daher auf diesem Wege neben dem genannten Produkte eine Lösung von Ätznatron bezw. Ätzkali, welche nur in dem Falle durch Blei verunreinigt ist, wenn die benutzten Plumbate noch unverbundenes Bleioxyd enthalten hatten. Endlich bewirkt diese Zersetzung auch Wasser allein und es ist dies ein sehr wichtiges Moment, wenn man es unter mehrfachem Atmosphärendruck und hinreichender Temperatur auf die drei Salze wirken läfst.

Man erhält unter diesen Umständen ebenfalls wieder Bleisuperoxyd, daneben aber die Hydrate der Erdalkalien, von denen Calciumhydrat dem ersteren beigemischt bleibt, die beiden anderen aber wegen ihrer gröfseren Löslichkeit durch Wasser ausgezogen werden können.

Die Plumbate des Baryums und Strontiums gewähren somit ein Mittel, durch eine Operation sowohl Bleisuperoxyd als Baryum- und Strontiumhydrat zu gewinnen, welche letzteren allerdings noch von Blei befreit werden müssen, da es sich kaum vermeiden lassen dürfte, dafs die im grofsen dargestellten Plumbate des Baryums und Strontiums unverbundenes, d. h. unoxydiertes, Bleioxyd enthalten.

Läfst man auf die mit Wasser allein unter mehrfachem Atmosphärendruck zerlegten Präparate Ammonsalze einwirken, so wird Ammoniak in Freiheit gesetzt und man gewinnt neben den Salzen der Erdalkalien ebenfalls wieder Bleisuperoxyd. Wählte man solche Ammonsalze, deren Säure mit den Erdalkalien lösliche Verbindungen liefern, also z. B. Ammonchlorid, Ammonnitrat, Ammonacetat u. dergl., so kann man auf diese Weise das Bleisuperoxyd in reiner Form darstellen.

Dafs die drei neuen Verbindungen wegen der Leichtigkeit, mit welcher sie zerfallen, und wegen des dabei entstehenden Bleisuperoxydes auf viele Substanzen oxydierend wirken müssen, bedarf wohl erst keiner weiteren Ausführung. Unter ihnen dürfte namentlich der bleisaure Kalk eine besondere Rolle zu spielen berufen sein, da er das geringste Molekulargewicht und demgemäfs den gröfsten Gehalt an Sauerstoff besitzt. Unter seiner Benutzung arbeitete ich ein besonderes Verfahren zur technischen Gewinnung von Sauerstoff aus, d. h. zur Extraktion desselben aus der Atmosphäre, über welches ich mir weitere Mitteilungen vorbehalte

Breslau, im Dezember 1889.

Mitteilung aus dem pharmakologischen Institut der Universität Marburg.

Beiträge zur Kenntnis des Aloïns, der Barbados-, Curaçao- und Natal-Aloë.

Von Dr. Eme Groenewold, Assistent am pharmakologischen Institut.

(Eingegangen den 21. I. 1890.)

I. Aloïn aus Barbadosaloë.

Thomas Smith,[1] Apotheker in Edinburgh, gelang es im Jahre 1850, aus der Barbadosaloë einen krystallisierbaren Körper abzuscheiden,

[1] Annalen d. Chemie u. Pharm. 77, 208.

den er mit dem Namen Aloïn belegte. Im folgenden Jahre wurde das Aloïn von John Stenhouse[1] näher untersucht und analysiert, und demselben die Formel $C_{17}H_{18}O_7$ erteilt.

Später wurden die Untersuchungen über das Barbadosaloïn von Liebelt[2] wieder aufgenommen. Die analytischen Zahlen dieses Forschers weichen bedeutend von denen ab, welche Stenhouse ermittelt hatte, er gibt dem Aloïn die Formel $C_{15}H_{16}O_7$, und wird hierfür in seinen Vermutungen bestärkt, weil E. v. Sommaruga und Egger[3] einem Aloïn, welches aus Socotrinaaloë dargestellt war, dieselbe Formel gegeben hatten, und weil beide Aloïne in ihrem Verhalten gegen Salpetersäure übereinstimmten.

E. Schmidt[4] unterzog das Aloïn einer nochmaligen Prüfung und erteilte demselben die Formel $C_{16}H_{18}O_7$, übereinstimmend mit Tilden,[5] der sich auch mit diesem Körper beschäftigt hatte.

Schliefslich seien noch die Untersuchungen über die verschiedenen Aloïne von Treumann[6] erwähnt; derselbe gab dem Aloïn aus Barbadosaloë die Formel $C_{48}H_{58}O_{20}$ oder auf 7 Atome Sauerstoff berechnet $C_{17}H_{20}O_7$.

In Anbetracht dieser Meinungsverschiedenheiten über das Aloïn und der im Allgemeinen noch geringen Kenntnis desselben unternahm ich es, diesem Gegenstande näher zu treten.

Darstellung des Aloïns.

Da es hauptsächlich darauf ankam, mit einem echten Barbadosaloïn zu arbeiten, so wurde dasselbe selbst bereitet, und zwar diente zur Darstellung eine Aloë, welche von Gehe & Co. in Dresden bezogen war und die sich durch ihr Äufseres als eine echte Barbadosaloë zu erkennen gab. Bei der Darstellung des Aloïns verfuhr ich nach Tilden.[7]

2 kg grobgepulverter Aloë wurden in 20 l kochenden, schwefelsäurehaltigen Wassers gelöst und wurde die Lösung nach dem Erkalten

---

[1] Annalen d. Chemie u. Pharm. 77, 208.

[2] Inaugural-Dissertation, Jena 1875.

[3] Wiener Anz. 1874, 115, u. Chem. Centralbl. 1874, 422.

[4] Archiv d. Pharm. 1876, 496.

[5] Jahresber. der Fortschritte d. Pharm. 1875, 43. Archiv d. Pharm. 1876, 501.

[6] Inaugural-Dissertation, Dorpat 1880.

[7] Jahresber. d. Fortschritte d. Pharm. 1871, 15.

von dem ausgeschiedenen Harze abgegossen. Dieselbe wurde dann filtriert und im Wasserbade ohne Umrühren bis auf 4 kg eingeengt. Das Umrühren der heifsen Flüssigkeit ist zu vermeiden, weil dadurch ein grofser Teil des Aloïns oxydiert und so die Ausbeute bedeutend vermindert wird. Nach etwa acht Tagen wurde die Mutterlauge von der ausgeschiedenen Krystallmasse abgegossen und letztere in einen lose verstopften Trichter gebracht, um die anhaftende Flüssigkeit möglichst abtropfen zu lassen. Die Krystallmasse wurde dann in der Hälfte ihres Gewichts heifsen Alkohols von 70 Proz. gelöst. Die nach 24 Stunden ausgeschiedenen Krystalle wurden durch Absaugen und Nachwaschen mit verdünntem Alkohol von der Mutterlauge befreit und durch sieben bis acht Mal wiederholtes Umkrystallisieren aus 70proz. Alkohol gereinigt. Durch Eindampfen der gereinigten alkoholischen Mutterlaugen wurde noch eine beträchtliche Menge von Krystallen erhalten.

Die Ausbeute betrug bei verschiedenen Darstellungen immer annähernd 10 Proz., während Liebelt aus der von ihm verarbeiteten Aloësorte 20 Proz. erhielt. Das auf diese Weise bereitete Barbadosaloïn bildet kleine, blafsgelbliche, nadelförmige Krystalle, welche zu warzigen Drusen vereinigt sind. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer löslich, dagegen löst es sich in heifsem Wasser sehr leicht und krystallisiert daraus beim Erkalten in seidenglänzenden Nadeln. Kocht man die Lösung einige Minuten, so nimmt sie rasch eine dunklere Farbe an, die nach einiger Zeit in eine braune übergeht. Ebenso wird eine kalt bereitete Lösung nach einigen Tagen dunkelbraun. In kaltem Alkohol löst sich das Aloïn etwas leichter als in Wasser, in heifsem Alkohol löst es sich dagegen in sehr beträchtlicher Menge. Die alkoholische Lösung ist weit beständiger als die wässerige. In Äther ist das Aloïn sehr schwer löslich, ebenso in Chloroform, Petroleumäther und Benzol. In Essigsäure löst es sich dagegen sehr leicht; diese Lösung wird durch den Einfluſs der Luft merkwürdigerweise gar nicht verändert. Ist das Aloïn nicht ganz trocken, so nimmt es, ebenso wie die wässerige Lösung, besonders wenn es noch dem Lichte ausgesetzt ist, eine dunkel rotbraune Farbe an. Diese Färbung macht sich besonders an den Spitzen der Krystalle zuerst bemerkbar. Aus diesem Grunde trocknete ich das Aloïn immer möglichst rasch, indem ich es mittels eines groben Siebes in sehr dünner Schicht ausbreitete.

Den Schmelzpunkt des wasserfreien Aloïns fand ich bei 147° (Schmidt 146° bis 148°, Stenhouse 150°).

Bei der Bestimmung des Krystallwassergehaltes war Liebelt zu dem Resultat gekommen, dafs das Aloïn entweder mit einem, zwei oder drei Molekülen Wasser krystallisieren könne, er fand den Wassergehalt schwankend zwischen 5,89 und 14,29 Proz. Diese Eigenschaft des Aloïns glaubt er auf die Bedingungen, Temperatur und Konzentration der Lösung, welche beim Krystallisieren obwalten, zurückführen zu müssen. Ich habe nun versucht, bei den Krystallisationen immer dieselben Bedingungen innezuhalten; ich liefs das Aloïn einmal aus Wasser im Verhältnis 1 : 10 und sonst aus 70proz. Alkohol 2 : 1 krystallisieren.

Der Verlust des lufttrockenen, aus Wasser krystallisierten Aloïns betrug bei 100° im Vakuum getrocknet für:

1. 0,3679 g Substanz 0,0398 g = 10,82 Proz. H_2O

aus Alkohol krystallisiert; für:

2. 0,2149 g Aloïn 0,0328 g = 15,26 Proz. H_2O
3. 0,2380 g „ 0,0361 g = 15,17 „ „
4. 1,0433 g „ 0,1588 g = 15,22 „ „
5. 0,9973 g „ 0,1519 g = 15,23 „ „

Diese vier Proben wurden in derselben Weise wie das aus Wasser krystallisierte Aloïn getrocknet.

Zwei weitere Mengen, von einer anderen Darstellung herrührend, trocknete ich anfangs über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht und dann bei 100° im Wasserstoffstrome.

Über Schwefelsäure verloren:

6. 0,8971 g Substanz 0,1220 g = 13,60 Proz. H_2O
7. 0,9607 g „ 0,1308 g = 13,62 „ „

Im Wasserstoffstrome bei 100° getrocknet, verminderte sich das Gewicht bei:

6. noch um 0,0223 g = 2,48 Proz. H_2O
7. „ „ 0,0223 g = 2,32 „ „

Daraus ergibt sich ein Gesamtverlust an H_2O bei:

6. von 16,08 Proz.
7. „ 15,94 „

Ich kann demnach der Ansicht Liebelt's nicht beipflichten, dafs das Aloïn über Schwefelsäure sein Krystallwasser vollständig verlieren soll, zumal ich beide Proben etwa vier Monate über Schwefelsäure hatte stehen lassen.

Stenhouse fand für Aloïn, das über Schwefelsäure (I und II) und bei 100° (III bis V) getrocknet war, folgende Werte:

	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	59,39	59,24	60,51	60,67	60,72	Proz.
H	5,97	5,79	5,66	5,65	5,42	„

Liebelt fand im Mittel:

C 58,46 Proz., H 5,61 Proz.

E. Schmidt dagegen:

C 59,23 Proz., H 5,61 Proz.

Treumann fand als Mittelzahl für Aloïn, das zwei Wochen hindurch bei 110° getrocknet war:

C 59,334 Proz., H 6,3299 Proz.

und für ein Aloïn, das fünf Monate hindurch über Schwefelsäure getrocknet war:

C 58,685 Proz., H 5,890 Proz.

Das Material, welches Liebelt zu seinen Analysen verwandte, war bei 100° getrocknet, E. Schmidt dagegen analysierte im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknetes Aloïn. Die Differenz zwischen seinen Zahlen und denen von Liebelt glaubt Schmidt auf die Art des Trocknens zurückführen zu müssen, da das Aloïn beim anhaltenden Erhitzen an der Luft infolge einer Oxydation eine dunklere Farbe annimmt.

Ich habe auf das Austrocknen des Aloïns die gröfste Sorgfalt verwandt, und zwar geschah dasselbe entweder im Vakuum bei 100° (Analysen 1 bis 6) oder im Wasserstoffstrome bei 100° bis 110° (Analysen 7 und 8). Das Material für die Analysen 9 und 10 endlich war nur über Schwefelsäure getrocknet.

Da ich die Bemerkung machte, dafs das trockene Aloïn sehr hygroskopisch war, so trocknete ich dasselbe nach dem Abwägen im Schiffchen wieder in derselben Weise wie vorher.

Als ein Beweis für die Eigenschaft des Aloïns, leicht Feuchtigkeit anzuziehen, möge folgende Zahl dienen: 0,6826 g trockenes Aloïn vermehrten sich innerhalb einer Stunde an der Luft um 0,0127 g = 1,86 Proz. an Gewicht.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd erhielt ich folgende Resultate:

1. 0,3281 g gaben 0,7213 g CO_2 und 0,1569 g H_2O
2. 0,1821 g „ 0,4016 g „ „ 0,0889 g „
3. 0,2019 g „ 0,4438 g „ „ 0,0963 g „
4. 0,2189 g „ 0,4807 g „ „ 0,1038 g „
5. 0,2028 g „ 0,4456 g „ „ 0,0960 g „
6. 0,2629 g „ 0,5780 g „ „ 0,1278 g „

7. 0,1727 g gaben 0,3795 g CO_2 und 0,0840 g H_2O
8. 0,1750 g „ 0,3853 g „ „ 0,0872 g „
9. 0,2529 g „ 0,5527 g „ „ 0,1264 g „
10. 0,2128 g „ 0,4626 g „ „ 0,1065 g „

Daraus berechnen sich folgende Prozente:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	Mittel
C	59,95	60,13	59,93	59,89	59,91	59,95	59,93	60,06	59,97 Proz.
H	5,30	5,44	5,30	5,25	5,28	5,40	5,39	5,54	5,36 „

	IX.	X.	Mittel
C	59,59	59,30	59,44 Proz.
H	5,54	5,55	5,54 „

Aus den Analysen I bis VIII lassen sich zunächst folgende empirische Formeln ableiten:

1. $C_{23}H_{24}O_{10}$, welche verlangt:		2. $C_{16}H_{16}O_7$, welche verlangt:
C	60,00	60,00 Proz.
H	5,22	5,00 „

Für die ermittelten Zahlen paſst am besten die Formel $C_{23}H_{24}O_{10}$, jedoch möchte ich für das Barbadosaloïn die Formel $C_{16}H_{16}O_7$ aufstellen, weil dieselbe sehr gut mit den Brom- und Acetylderivaten übereinstimmt, wie ich später zeigen werde.

Die Analysen IX und X, welche mit einem Material ausgeführt wurden, das nur über Schwefelsäure im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet war, stimmen mit den von E. Schmidt gefundenen Zahlen sehr gut überein.[1]

Nimmt man für das Aloïn die Formel $C_{16}H_{16}O_7$ an, so kommt dem aus einer konzentrierten, alkoholischen Lösung krystallisierten luft-

[1] Ich habe bei meinen damaligen Untersuchungen das analysierte Aloïn nur bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, weil ich fürchtete, daſs diese leicht veränderliche Verbindung bei 100° C. schon durch Wasserabspaltung zersetzt werden könnte. Das auf diese Weise getrocknete Aloïn ergab:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet für $C_{16}H_{18}O_7$:
C	59,31	59,45	58,96	59,19	59,62 Proz.
H	5,39	5,63	6,08	5,34	5,59 „

Ob dem wasserfreien Aloïn die von Tilden und von mir acceptierte Formel $C_{16}H_{18}O_7$ oder die von Herrn Groenewold aufgestellte $C_{16}H_{16}O_7$ zukommt, dürfte sich erst dann mit Sicherheit entscheiden lassen, wenn es gelungen ist, das Aloïn durch eine glatte Reaktion in ein gut charakterisiertes Derivat, vielleicht des Methylanthracens, als dessen Abkömmling es anscheinend anzusprechen ist, überzuführen. E. Schmidt.

trokenen Aloïn die Formel zu: $C_{16}H_{16}O_7 + 3H_2O$, bezüglich $3^1/_2H_2O$; berechnet 14,44, bezüglich 16,36 Proz.; gefunden: 15,26, 15,17, 15,22, 15,23, 16,68, 15,94, im Mittel 15,48 Proz. H_2O.

Einwirkung von Brom auf Aloïn.

Bei der Darstellung des Bromaloïns verfuhr ich in zweierlei Weise. Bei der ersten Bereitung wurde eine kalte, wässerige Lösung von Aloïn 1 : 20 in eine grofse, überschüssige Menge gesättigten Bromwassers gegossen, dabei entstand sofort ein gelber, flockiger Niederschlag von Bromaloïn. Nach dem Absetzen des Niederschlages gofs ich die überstehende Flüssigkeit ab und rührte den Niederschlag wieder mit Wasser an. Nachdem derselbe so dreimal ausgewaschen war, wurde er auf einem Filter gesammelt, abgepreſst und in verdünntem Alkohol gelöst. Die nach 24 Stunden ausgeschiedenen Krystalle krystallisierte ich noch dreimal aus 70proz. Alkohol um. Die aus den Mutterlaugen sich ausscheidenden Krystalle wurden nicht weiter berücksichtigt, da dieselben hauptsächlich die bromärmeren und bromreicheren Verbindungen enthalten, wie E. Schmidt[1] bewiesen hat.

Bei der zweiten Darstellung des Bromaloïns gofs ich das Bromwasser in die kalte Aloïnlösung, welche dieselbe Konzentration besafs wie die bei der ersten Bereitung. Dabei färbte sich die Flüssigkeit anfangs blutrot, und erst, als Bromwasser im Überschufs vorhanden war, bildete sich der gelbe Niederschlag von Bromaloïn. Derselbe wurde genau in der Weise, wie oben angegeben, gewaschen und auch eben so oft umkrystallisiert.

Bei der Behandlung des Aloïns mit Brom werden wahrscheinlich Wasserstoffatome gegen Brom ausgetauscht, denn die Flüssigkeit nimmt stark saure Reaktion an, herrührend von gebildeter Bromwasserstoffsäure, gleichzeitig scheint aber auch das Brom oxydierend zu wirken, denn die vom Bromaloïn abfiltrierte Flüssigkeit hinterliefs beim Verdunsten im Wasserbade eine bedeutende Menge eines harzigen Rückstandes.

Ich habe mehrfach versucht, das rote, intermediäre Produkt, welches beim Eingiefsen von Bromwasser in Aloïnlösung entsteht, zu gewinnen, es resultierten aber immer nur harzartige Massen, welche sich jeder weiteren erfolgreichen Behandlung entzogen.

---

[1] Archiv d. Pharm. 1876, 506.

Den Schmelzpunkt des Bromaloïns fand ich übereinstimmend mit den früheren Beobachtern bei 191°.

Das Bromaloïn gibt bei der Klunge'schen Reaktion[1] auf Zusatz von Chlornatrium und Alkohol keine Rotfärbung, dagegen färbt sich die Lösung sogar bei starker Verdünnung mit Kupfersulfat deutlich gelb.

Analyse des Bromaloïns I.

1. 0,7843 g verloren beim Trocknen bei 100° 0,0999 g an Gewicht = 12,74 Proz. H_2O.
2. 0,5345 g in derselben Weise getrocknet nahmen um 0,0679 g ab = 12,70 Proz. H_2O.
3. 0,8058 g verloren 0,0905 g = 12,75 Proz. H_2O.

Bei der Verbrennung mit Bleichromat erhielt ich folgende Zahlen:

1. 0,2133 g gaben 0,2684 g CO_2 und 0,0529 g H_2O.
2. 0,1932 g lieferten 0,2438 g CO_2 und 0,0488 g H_2O.

Der Bromgehalt wurde nach der Methode von Carius bestimmt, es lieferten:

1. 0,2451 g 0,2496 g AgBr = 43,33 Proz. Br
2. 0,3276 g 0,3349 g „ = 43,50 „ „
3. 0,2845 g 0,2895 g „ = 43,30 „ „
4. 0,3308 g 0,3365 g „ = 43,29 „ „

Analyse des Bromaloïns II.

Die Substanz wurde bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, es verloren:

1. 0,5402 g 0,0612 g = 11,33 Proz. H_2O
2. 0,7211 g 0,0791 g = 10,97 „ „
3. 0,9450 g 0,1054 g = 11,15 „ „
4. 1,2655 g 0,1422 g = 11,24 „ „

Mit Bleichromat verbrannt lieferten:

1. 0,3479 g 0,4382 g CO_2 und 0,0814 g H_2O
2. 0,2452 g 0,3125 g „ „ 0,0626 g „
3. 0,2780 g 0,3555 g „ „ 0,0719 g „

Bei der Brombestimmung nach Carius gaben:

1. 0,4045 g 0,4091 g AgBr = 43,04 Proz. Br.

[1] Jahresber. d. Pharm. 1881/82, 78, und 1883/84, 74.

Bromaloïn I.

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
C	34,32	34,42	—	—	34,27 Proz.
H	2,77	2,80	—	—	2,78 „
Br	43,33	43,50	43,30	43,29	43,35 „

Bromaloïn II.

	I.	II.	III.	Mittel
C	34,35	34,75	34,86	34,65 Proz.
H	2,59	2,81	2,88	2,76 „
Br	43,04	—	—	43,04 „

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, stimmen beide Bromaloïne in der Zusammensetzuug mit einander überein, nur der Gehalt an Krystallwasser differiert zwischen beiden um 1 Proz. Die Schwankungen in dem Krystallwasser bei dem Bromaloïn erwähnt auch schon E. Schmidt.[1]

Die Formel $C_{16}H_{13}Br_3O_7$ erfordert:

		Gefunden im Mittel aller Analysen:
C	34,47 Proz.	34,54 Proz.
H	2,33 „	2,77 „
Br	43,09 „	43,29 „

Was den Gehalt an Krystallwasser anbelangt, so nähert sich derselbe dem von 4 Molekülen: die Formel $C_{16}H_{13}Br_3O_7 + 4H_2O$ erfordert 11,45 Proz. H_2O.

Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf Aloïn.

Über ein Acetylderivat des Barbadosaloïns liegen bereits Untersuchungen von Tilden[2] vor. Leider stand mir der betreffende Band vom „Pharmaceutical journal and transactions“ nicht zur Verfügung, so dafs ich über die Bereitungsweise desselben nichts in Erfahrung bringen konnte. Da aber Tilden[3] schon früher mit Acetylchlorid ein Derivat des Natalaloïns dargestellt hatte, so lag die Vermutung nahe, dafs dafs Barbadosacetylaloïn auf ähnliche Weise gewonnen sei.

[1] Archiv d. Pharm 1876, 504.

[2] Pharm. Journ. and Transact. V, 6 No. 272, p. 208, und Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1875, 43.

[3] Pharm. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 951, und Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1872, 28.

Ich versuchte nun anfangs mit Acetylchlorid ein Acetylderivat darzustellen, was mir indessen trotz mannigfacher Abänderungen des Verfahrens nicht gelungen ist: es resultierte immer nur eine gelbe, harzartige Masse, die nicht zur Krystallisation zu bringen war.

Anstatt des Acetylchlorids nahm ich bei einer anderen Darstellung Essigsäureanhydrid; dieses wirkte in der Kälte gar nicht auf Aloïn ein, und in der Wärme löste es dasselbe unverändert auf; wurde aber ein Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt, so trat sofort eine heftige Reaktion ein. Das Reaktionsprodukt wurde ebenfalls mit Wasser gewaschen, bis alle Essigsäure entfernt war, und dann in Alkohol gelöst. Es gelang mir, bei dieser Bereitungsweise verschiedene Male Krystalle zu erhalten, jedoch schieden sich stets nur wenige Krystalle aus, der gröfste Teil verharzte. Manchmal schossen blendend weifse, harte, säulenförmige Krystalle an, manchmal aber bildeten sich zarte, weiche Nadeln von gelber Farbe, die immer rosettenförmig vereinigt waren. Durch Umkrystallisieren konnten dieselben leicht gereinigt werden; waren dieselben erst einmal von den verunreinigenden Beimengungen befreit, so krystallisierten beide Derivate, sowohl das erste wie das letztere, sehr gut. Die Lösungen zeigten grünliche Fluorescenz.

Ich habe auch bei der Darstellung dieser Acetylderivate mit verschiedenen Abänderungen gearbeitet, niemals wollte es mir jedoch gelingen, die ganze Menge des Reaktionsproduktes zum Krystallisieren zu bringen, und zwar machte ich dabei die Bemerkung, dafs, wenn ich mit gröfseren Mengen arbeitete, niemals eine Spur von Krystallen erhalten wurde, mit kleinen Quantitäten, 2 bis 4 g Aloïn, gelangen die Versuche sehr häufig.

Welches die störenden Umstände, die die Krystallisation des Acetylaloïns verhindern, sind, habe ich nicht in Erfahrung bringen können, obgleich ich auf die Temperatur bei der Reaktion, Konzentration der Lösung etc. mein Augenmerk gerichtet hatte.

Wurde Aloïn mit Essigsäureanhydrid übergossen und anstatt der Schwefelsäure ein Tropfen Acetylchlorid zugefügt, so trat auch sofort eine Reaktion ein. Das Produkt verhielt sich genau so wie die nach den oben angeführten Methoden bereiteten, es schieden sich aber niemals die harten, sondern immer die weichen, gelben Krystalle aus.

Der Schmelzpunkt des harten Acetylderivates, Acetylaloïn I, liegt bei 140 bis 141°, ist es jedoch nicht vollkommen rein, so liegt derselbe bedeutend tiefer. Den Schmelzpunkt des weichen Acetylaloïns, Acetylaloïn II, fand ich bei 92°.

Analyse des Acetylaloïns I.

Das Acetylaloïn I enthält kein Krystallwasser, dasselbe verlor beim Trocknen bei 100° nur unmerklich an Gewicht.

Bei der Verbrennung erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,1965 g gaben 0,4237 g CO_2 und 0,0908 g H_2O.
II. 0,1983 g „ 0,4269 g „ „ 0,0920 g „
III. 0,2487 g „ 0,5357 g „ „ 0,1131 g „

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	Mittel.	$[C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_6O_7]$:
C	58,83	58,70	58,75	58,76	58,74 Proz.
H	5,14	5,14	5,07	5,12	4,90 „

Die gefundenen Zahlen passen also sehr gut für ein Hexaacetylaloïn.

Ein Pentaacetylaloïn $[C_{16}H_{11}(C_2H_3O)_5O_7]$ würde verlangen:

C 58,87 Proz.
H 4,91 „

Ein Triacetylaloïn $[C_{16}H_{13}(C_2H_3O)_3O_7]$ erfordert:

C 59,19 Proz.
H 4,93 „

Wäre die Formel des Aloïns nicht $C_{16}H_{16}O_7$, sondern $C_{16}H_{18}O_7$, wie E. Schmidt und Tilden annehmen, so würde ein Hexaacetylaloïn von der Formel $[C_{16}H_{12}(C_2H_3O)_6O_7]$ erfordern:

C 58,54 Proz.
H 5,23 „

Ein Triacetylaloïn $[C_{16}H_{15}(C_2H_3O)_3O_7]$ dagegen würde verlangen:

C 58,93 Proz.
H 5,36 „

Tilden[1] fand in seinem Acetylbarbadosaloïn:

C 58,63 Proz.
H 5,41 „

Analyse des Acetylaloïns II.

Das Acetylaloïn II verlor beim Trocknen über Schwefelsäure etwas an Gewicht, und zwar nahmen 0,7093 g um 0,0141 g ab = 1,99 Proz. H_2O.

Bei der Elementaranalyse des über Schwefelsäure getrockneten Präparates erhielt ich folgende Werte:

---

[1] Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1875, 43.

I. 0,2306 g gaben 0,5004 g CO_2 und 0,1084 g H_2O.
II. 0,3081 g „ 0,6692 g „ „ 0,1425 g „
III. 0,2631 g „ 0,5712 g „ „ 0,1251 g „

	I.	II.	III.	Mittel.
C	59,19	59,23	59,22	59,21 Proz.
H	5,20	5,13	5,28	5,20 „

Diese Zahlen stimmen demnach für ein Triacetylaloïn (s. S. 125), und zwar krystallisiert dasselbe mit einem halben Moleküle Krystallwasser. Die Formel $[C_{16}H_{13}(C_2H_3O)_3O_7] + {}^1/_2H_2O$

verlangt:	gefunden:
1,98 Proz. H_2O	1,99 Proz. H_2O.

Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf Tribromaloïn.

Es lag die Vermutung nahe, dafs sich in das Tribromaloïn ebenso wie in das Aloïn selbst auch noch Acetylgruppen einführen liefsen. Durch die Bestimmung des Broms in diesen Derivaten konnte dann schon ein sicherer Schlufs gezogen werden, wieviel Wasserstoffatome gegen Acetyl ausgetauscht seien.

Wurde Bromaloïn mit Acetylchlorid übergossen, so trat auch sofort eine Reaktion ein, welche jedoch nicht so energisch verlief wie beim Aloïn. Die nach dem Verdunsten des Acetylchlorids zurückbleibende Verbindung löste sich leicht in heifsem Alkohol, beim Erkalten schied sie sich jedoch in amorpher Gestalt fast vollständig wieder aus. Auch aus anderen Lösungsmitteln konnten keine Krystalle erhalten werden. Beim Eingiefsen in Wasser wurde das Bromacetylaloïn sogleich als ein gelbes Pulver niedergeschlagen.

Die Analyse dieses Körpers, welcher wasserfrei war, gab folgende Zahlen:

0,1785 g mit Bleichromat verbrannt lieferten 0,2570 g CO_2 und 0,0515 g H_2O,

0,2663 g gaben nach Carius 0,2139 g AgBr.

Auch mit Essigsäureanhydrid konnte in der oben beschriebenen Weise ein Reaktionsprodukt erhalten werden, das sich ebenso verhielt wie dasjenige, welches mit Acetylchlorid dargestellt war.

Bei der Verbrennung mit Bleichromat erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,2458 g gaben 0,3527 g CO_2 und 0,0662 g H_2O.
II. 0,3425 g „ 0,4934 g „ „ 0,0940 g „

Der Bromgehalt wurde nach Carius bestimmt, es gaben:

I. 0,3029 g 0,2430 g AgBr = 34,14 Proz. Br.
II. 0,1995 g 0,1602 g „ = 34,19 „ „

Bromacetylaloïn mit Acetylchlorid bereitet.

C	39,27 Proz.
H	3,19 „
Br	34,17 „

Bromacetylaloïn mit Essigsäureanhydrid dargestellt.

	I.	II.	Mittel.
C	39,14	39,30	39,22 Proz.
H	3,01	3,04	3,03 „
Br	34,14	34,19	34,17 „

Dieser Körper scheint somit vielleicht ein Gemisch von Tribromtriacetylaloïn und Tribromtetraacetylaloïn zu sein, denn ein Tribromtriacetylaloïn $[C_{16}H_{10}Br_3(C_2H_3O)_3O_7]$ verlangt:

C	38,65 Proz.
H	2,78 „
Br	35.14 „

ein Tribromtetraacetylaloïn $[C_{16}H_9Br_3(C_2H_3O)_4O_7]$ dagegen:

C	39,72 Proz.
H	2,90 „
Br	33,10 „

Da die Benzoylderivate bedeutend mehr in ihrem Kohlenstoffgehalt differieren, als dies bei den Acetylderivaten der Fall ist, und daher die Anzahl der eingetretenen Benzoylgruppen sicherer zu bestimmen ist, so wurde auch die Darstellung eines Benzoylaloïns versucht. Ich liefs Benzoylchlorid längere Zeit bei der Temperatur des Wasserbades auf Aloïn einwirken, es trat dabei eine Reaktion ein, aber die Einwirkung war eine tiefer greifende, denn die Masse färbte sich fast schwarz, und es blieb ein weiches Harz zurück, das sich nicht einmal vollkommen in Alkohol löste.

Ebensowenig günstig waren die Resultate, welche ich bei der Behandlung des Aloïns mit Propionsäureanhydrid und Isobuttersäure-

anhydrid unter Zusatz einer Spur konzentrierter Schwefelsäure erhielt, die Reaktion zwischen den Körpern verlief zwar ganz gut, nur waren die gebildeten Produkte nicht zum Krystallisieren zu bringen. Ich nahm daher Abstand davon, weitere Derivate dieser Art darzustellen.

Von Interesse schien es ferner zu sein, ob in dem Barbadosaloïn Methoxylgruppen vorhanden seien; da sich dieselben nach der von Zeisel[1] angegebenen Methode leicht bestimmen lassen, so erhitzte ich etwa 0,3 g Aloïn im Kohlensäurestrome in dem von Zeisel beschriebenen Apparate mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure. Es trat aber nach längerer Zeit in der alkoholischen Silbernitratlösung keine Abscheidung der Doppelverbindung von Jodsilber mit Silbernitrat ein; es dürfte daher das Barbadasaloïn keine Methoxylgruppen enthalten.

II. Aloïn aus Curaçaoaloë.

In einer Probe flüssigen Aloësaftes von Curaçao wurden zuerst von Haaxmann[2] Aloïnkrystalle aufgefunden. Das Aloïn dieser Aloësorte wurde jedoch bis jetzt wenig beachtet, erst Treumann[3] stellte gröfsere Mengen dieses Bitterstoffes dar und analysierte denselben, ebenso auch die Bromverbindung. Bei der Analyse fand Treumann im Mittel 58,721 Proz. C, 5,457 Proz. H und 35,812 Proz. O und berechnete daraus die Formel $C_{44}H_{49}O_{20}$ oder auf 7 O berechnet $C_{15}H_{17}O_7$.

Es schien mir von vornherein nicht sehr wahrscheinlich zu sein, dafs das Aloïn der Curaçaoaloë von dem der Barbadosaloë verschieden sein sollte, da doch beide Aloësorten von derselben Pflanze, von Aloë vulgaris Lam., stammen. Beide Drogen sind allerdings äufserlich ganz verschieden, obgleich nach Flückiger[4] die Bereitungsweise derselben die gleiche sein soll.

Die Droge, welche mir zur Bereitung des Aloïns diente, war ebenfalls von Gehe & Comp. in Dresden bezogen; sie glich in ihrem Äufseren mehr einer Aloë lucida als einer hepatica und war nicht wie die Barbadosaloë in Kürbisschalen verpackt.

Bei der Darstellung des Aloïns arbeitete ich nach demselben Verfahren wie beim Barbadosaloïn. Da das Aloïn nur wenig mit Harz

---

[1] Monatsh. f. Chemie 1885, VI, 989.
[2] Tydschrift voor wetensch. Pharm. II. Ser., 3. Jahrg.
[3] Inaugural-Dissertation, Dorpat 1880.
[4] Flückiger, Pharmakognosie, II. Aufl., 187.

verunreinigt war, so genügte ein viermaliges Umkrystallisieren, um ein vollkommen reines Material zu erhalten, welches auf dem Platinbleche ohne jeglichen Rückstand verbrannte.

Aus der wässerigen, ersten Mutterlauge, sowie aus den anderen, alkoholischen Mutterlaugen konnten noch reichliche Mengen von Aloïn erhalten werden. Die Ausbeute an reinem Aloïn betrug annähernd 16 Proz.

Zur Unterscheidung von Kap-, Natal-, Sokotora-, Barbados- und Curaçaoaloïn hatte Treumann[1] verschiedene Reagentien auf dieselben einwirken lassen und war dabei zu dem Resultat gelangt, dafs diese fünf Aloïne sich sehr wohl durch die dabei auftretenden Farbenveränderungen erkennen liefsen, nur Barbados- und Curaçaoaloïn seien schwieriger durch Farbenreaktionen zu unterscheiden.

Ich habe dieselben Reaktionen wie beim Barbadosaloïn mit dem Curaçaoaloïn angestellt und durchaus keinen Unterschied entdecken können.

Nach Stoeder[2] soll das Aloïn der Barbadosaloë von Tannin gefällt, das der Curaçaoaloë aber nicht gefällt werden. Ich habe gefunden, dafs beide Aloïne, wenn sie völlig rein sind, mit Tannin durchaus keine Fällung geben, sind sie aber noch mit Harz verunreinigt, so tritt eine mehr oder minder starke Trübung ein.

Der Schmelzpunkt des entwässerten Aloïns liegt auch bei 147°.

Analyse des Aloïns.

Zur Bestimmung des Krystallwassers trocknete ich das lufttrockene Präparat zuerst über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht und dann im Wasserstoffstrome bei 100 bis 110°.

Es verloren über Schwefelsäure:

1. 1,1004 g Substanz 0,1192 g = 10,83 Proz. H_2O
2. 0,8314 g „ 0,0903 g = 10,86 „ „
3. 0,8924 g „ 0,0990 g = 11,09 „ „

Im Wasserstoffstrome bei 100 bis 110° verloren:

1. noch 0,0448 g = 4,07 Proz. H_2O
2. „ 0,0310 g = 3,73 „ „
3. „ 0,0287 g = 3,22 „ „

[1] Inaugural-Dissertation, Dorpat 1880.

[2] Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1887, 96.

Der Gesamtverlust an Krystallwasser betrug demnach für:

1. 14,90 Proz. H_2O
2. 14,59 „ „
3. 14,31 „ „

14,60 „ „ im Mittel.

Das Aloïn, welches zur Elementaranalyse gebraucht wurde, war ebenfalls bei 100 bis 110° im Wasserstoffstrome getrocknet. Bei der Verbrennung lieferten:

1. 0,2255 g Aloïn 0,4971 g CO_2 und 0,1095 g H_2O
2. 0,2126 g Subst. 0,4676 g „ „ 0,1040 g „
3. 0,2085 g Aloïn 0,4587 g „ „ 0,1013 g „
4. 0,2668 g „ 0,5870 g „ „ 0,1298 g „

	I.	II.	III.	IV.	Mittel.
C	60,13	59,97	60,00	60,01	60,03 Proz.
H	5,41	5,46	5,42	5,40	5,42 „

Aus diesen Zahlen berechnen sich dieselben empirischen Formeln wie beim Barbadosaloïn, nämlich:

1. $C_{23}H_{24}O_{10}$, welche verlangt:
   C 60,00 Proz.
   H 5,22 „
2. $C_{16}H_{16}O_7$, welche erfordert:
   C 60,00 Proz.
   H 5,00 „

Ich möchte für das Aloïn der Curaçaoaloë aus denselben Gründen wie beim Barbadosaloïn die zweite Formel als die richtige annehmen.

Der Gehalt an Krystallwasser nähert sich dem von 3 Molekülen.

Berechnet:	Gefunden im Mittel:
14,44 Proz. H_2O	14,60 Proz. H_2O.

Einwirkung von Brom auf Aloïn.

Die Bromverbindung des Curaçaoaloïns stellte ich dar, indem ich eine wässerige Lösung des Aloïns 1 : 20 in überschüssiges Bromwasser goß. Der Niederschlag von Bromaloïn wurde in derselben Weise behandelt wie das Barbadosbromaloïn und auch dreimal aus 70proz. Alkohol umkrystallisiert.

Den Schmelzpunkt fand ich bei 190 bis 191°.

Beim Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht verloren:

1. 1,0318 g Substanz 0,0979 g = 9,49 Proz. H_2O
2. 0,7497 g „ 0,0738 g = 9,84 „ „
3. 0,7358 g „ 0,0731 g = 9,93 „ „

Der Bromgehalt, nach Carius bestimmt, gab folgende Zahlen:

1. 0,2422 g lieferten 0,2471 g AgBr = 43,39 Proz. Br.
2. 0,2526 g „ 0,2576 g „ = 43,39 „ „
3. 0,2953 g „ 0,2999 g „ = 43,21 „ „
4. 0,3220 g „ 0,3274 g „ = 43,26 „ „

Mit Bleichromat verbrannt lieferten:

1. 0,2533 g Substanz 0,3192 g CO_2 und 0,0656 g H_2O
2. 0,1812 g „ 0,2296 g „ „ 0,0451 g „
3. 0,3274 g „ 0,4118 g „ „ 0,0740 g „
4. 0,3389 g „ 0,4278 g „ „ 0,0776 g „

	I.	II.	III.	IV.	Mittel.
C	34,39	34,55	34,30	34,43	34,42 Proz.
H	2,88	2,76	2,50	2,54	2,67 „
Br	43,39	43,39	43,21	43,26	43,31 „

Diese Analysen des Curaçaobromaloïns stimmen mit denen des Barbadosbromaloïns überein, und es kommt demselben auch die Formel $C_{16}H_{13}Br_3O_7$ zu, welche verlangt:

C	34,47 Proz.
H	2,33 „
Br	43,09 „

Der Krystallwassergehalt ist aber ein anderer und kommt dem von $3^1/_2$ Molekülen, welche 10,16 Proz. H_2O verlangen, nahe.

Treumann bestimmte nur den Bromgehalt seines Präparates nach der Methode von Hugo Schiff und fand:

25,759 Proz. Br
38,908 „ „
38,984 „ „

Diese drei Analysen wurden mit einem Materiale ausgeführt, das jedes Mal besonders dargestellt war.

Die grofse Differenz in dem Bromgehalte zwischen dem von Treumann und dem von mir bereiteten Bromderivate weifs ich mir allerdings nicht recht zu erklären.

Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf Aloïn.

Bei dem Versuche, ein Acetylderivat des Curaçaoaloïns darzustellen, gelang es mir ebenfalls nicht, mit Acetylchlorid ein krystallisierbares Produkt zu erhalten; dagegen lieferten die Reaktionsprodukte, welche

mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dargestellt waren, verschiedentlich Krystalle, und zwar bald die blendend weifsen, harten, bald die weichen, gelben. Da beide Krystallformen in ihrem Schmelzpunkte mit denen der Barbadosacetylaloïne übereinstimmten, glaubte ich von einer Analyse derselben Abstand nehmen zu können.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Bromaloïn.

Bei der Behandlung des Tribromids des Curaçaoaloïns mit Essigsäureanhydrid gelang es mir ebensowenig wie bei dem des Barbadosaloïns, ein krystallisierendes Produkt zu erhalten. Die Analysen desselben stimmen allerdings nicht mit dem vorher erwähnten überein, sprechen aber auch dafür, dafs es ein Gemisch von Tribromtriacetylaloïn und Tribromtetraacetylaloïn ist, nur dürfte das Mengenverhältnis der beiden Körper ein anderes sein.

Die Brombestimmungen ergaben folgende Resultate:

1. 0,4109 g lieferten 0,3275 g AgBr = 33,93 Proz. Br.
2. 0,4070 g „ 0,3199 g „ = 33,44 „ „
3. 0,2498 g „ 0,1990 g „ = 33,91 „ „
4. 0,2548 g „ 0,2038 g „ = 34,03 „ „
5. 0,3126 g „ 0,2515 g „ = 34,23 „ „

Bei der Verbrennung lieferten:

1. 0,2629 g Substanz 0,3819 g CO_2 und 0,0753 g H_2O.
2. 0,3290 g „ 0,4770 g „ „ 0,0896 g „

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel.
C	39,63	39,54	—	—	—	39,59 Proz.
H	3,12	3,04	—	—	—	3,08 „
Br	33,93	33,44	33,91	34,03	34,23	33,91 „

Oxydation des Aloïns mit Salpetersäure.

Über die Oxydationsprodukte des Curaçaoaloïns liegen bis jetzt noch keine Untersuchungen vor, deshalb schien es mir wünschenswert zu sein, dieselben zu untersuchen und, wenn möglich, auch noch hierdurch die Identität des Curaçaoaloïns und des Barbadosaloïns zu beweisen.

Ein Teil Aloïn wurde mit der achtfachen Menge Salpetersäure von 1,48 spez. Gewicht übergossen, nach beendeter Reaktion in der Kälte die Salpetersäure abdestilliert, der Rückstand noch einmal mit der vierfachen Menge Salpetersäure behandelt und dieselbe wiederum abdestilliert.

In dem gelben Rückstand liefs sich Pikrinsäure und Oxalsäure nachweisen. Aus der Lösung des Rückstandes in essigsaurem Kalium schied sich das chrysaminsaure Kalium in wohl ausgebildeten Krystallen aus. Dieselben wurden noch einmal aus heifsem Wasser umkrystallisiert und dann aus einem Teile derselben die Chrysaminsäure mit Salpetersäure abgeschieden. Zur näheren Charakterisierung der Chrysaminsäure kochte ich eine Probe mit einer stark verdünnten Lösung von Kaliumsulfhydrat: es färbte sich die Flüssigkeit unter Bildung von Hydrochrysamid sofort prachtvoll blau.

Die Produkte, welche bei der Oxydation des Curaçaoaloïns mit Salpetersäure entstehen, sind also auch, wie beim Barbados- und Sokotrinaaloïn, Kohlensäureanhydrid, Oxalsäure, Pikrinsäure und Chrysaminsäure.

Durch diese Untersuchungen des Curaçaoaloïns dürfte zur Genüge bewiesen sein, dafs dasselbe mit dem Barbadosaloïn identisch ist.

III. Aloïn aus Natalaloë.

Ganz verschieden, sowohl in seinen physikalischen als auch in seinen chemischen Eigenschaften, von dem Aloïn der Barbados- und Curaçaoaloë ist das Natalaloïn. Dasselbe wurde im Jahre 1871 von Flückiger[1] aus einer Probe Aloë von Port-Natal, welche derselbe von Hanbury in London erhalten hatte, isoliert und näher untersucht. Er gab demselben die Formel $C_{68}H_{76}O_{30}$ oder halbiert $C_{34}H_{38}O_{15}$.

Später hat Tilden[2] dieses Aloïn einer eingehenden Prüfung unterzogen, und es gelang ihm auch, ein Acetylderivat darzustellen, während es Flückiger nicht gelingen wollte, irgend ein Substitutionsprodukt zu erhalten. Nach den Analysen des reinen Natalaloïns und des Natalacetylaloïns glaubt Tilden diesem Körper die Formel $C_{50}H_{56}O_{22}$ oder $C_{25}H_{28}O_{11}$ geben zu müssen.

Nach von Sommaruga und Egger[3] soll dem Natalaloïn die Formel $C_{16}H_{18}O_7$ zukommen. Diese Forscher haben jedoch das Natalaloïn nicht selbst analysiert, sondern die oben angeführte Formel aus den Analysen von Tilden berechnet.

[1] Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1871, 18, und Pharm. Journ. and Transact. 3, Ser. II, 193 bis 196.

[2] Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1872, 28, und Pharm. Journ. and Transact. 3, Ser. II, 441.

[3] Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1874, 55, und Wiener Anz. 1874, 115, und Chem. Centralbl. 1874, 422.

In neuerer Zeit hat Treumann[1] das Natalaloïn noch einmal untersucht, er stellt für dasselbe die Formel $C_{45}H_{55}O_{20}$ oder $C_{16}H_{19}O_7$ auf.

Bei der Darstellung des Natalaloïns verfuhr ich anfangs nach dem von Flückiger angegebenen Verfahren, indem ich die zerkleinerte Aloë mit der gleichen Gewichtsmenge Alkohols von 0,820 spez. Gewicht, der auf etwa 50° erwärmt war, zerrieb und schliefslich die ungelöst gebliebenen Krystalle durch Absaugen und Waschen mit verdünntem Alkohol vom Harze befreite. Da aber die Krystalle durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Methylalkohol nur schwer zu reinigen waren, weil sie offenbar noch viel harzige Substanz einschlossen, so versuchte ich ein anderes Verfahren der Darstellung.

Die sehr fein gepulverte und durchgesiebte Aloë wurde in die sechsfache Menge kochenden Wassers unter Umrühren eingetragen; das Harz löste sich sofort, während das Aloïn, weil es in Wasser so gut wie unlöslich ist, sich absetzte. Die heifse Harzlösung wurde abgegossen und das Aloïn noch einige Male mit siedendem Wasser gewaschen. Schliefslich wurde es durch Abpressen vom Wasser befreit. Das trockene Aloïn wurde nun in kochendem Alkohol gelöst und die Lösung filtriert. Beim freiwilligen Verdunsten schied sich das Aloïn in grofsen, wohl ausgebildeten Krystallen aus, die nur noch einer einmaligen Umkrystallisation bedurften, um vollkommen rein und zur Analyse geeignet zu werden.

Da das Natalaloïn etwa 70 Teile Alkohols zur Lösung erfordert und deswegen nur mit einem grofsen Verluste an Alkohol rein zu gewinnen ist, verfuhr ich bei der Bereitung grösserer Mengen in der Weise, dafs ich das Rohaloïn mit der zur Lösung erforderlichen Menge Alkohols am Rückflufskühler so lange kochte, bis es gelöst war. Die Lösung wurde nun filtriert und dann der Alkohol zum gröfsten Teile abdestilliert; es schied sich das Aloïn dabei durchaus nicht aus, da wahrscheinlich geringe beigemengte Spuren von Harz die Löslichkeit desselben in Alkohol erhöhen, ebenso wie es auch beim Barbadosaloïn der Fall ist. Die sehr konzentrierte Lösung wurde dann schnell in ein Becherglas gegossen und bis zum Erkalten umgerührt, auf diese Weise erhielt ich das Aloïn in Form kleiner, schuppenförmiger Krystalle von der Farbe des präcipitierten Schwefels. Diese Krystalle konnten sehr leicht durch Absaugen von der Mutterlauge befreit werden und waren,

[1] Inaugural-Dissertation, Dorpat 1880.

nachdem sie noch einmal in derselben Weise durch gestörte Krystallisation gereinigt waren, völlig rein.

Bei der Behandlung der gepulverten Natalaloë mit heifsem Wasser geht nur sehr wenig Aloïn mit in Lösung. Die wässerige Harzlösung und diejenigen Wassermengen, welche zum Nachwaschen des Rohaloïns gedient hatten, vereinigte ich, und als sich nach dem Erkalten das Harz fast vollständig wieder ausgeschieden hatte, dampfte ich die Flüssigkeit im Wasserbade auf ein kleines Volumen ein; es schieden sich in derselben allerdings einige Krystalle aus, die Menge war aber so gering, dafs sie bei weiteren Darstellungen vernachlässigt wurde. Die Ausbeute betrug 14 Proz. reinen Aloïns.

Das Natalaloïn unterscheidet sich von den anderen Aloïnen zunächst durch seine Krystallform und durch gröfsere Beständigkeit gegen Alkalien; von Natronlauge wird es leicht gelöst und kann daraus durch Zusatz einer Säure wieder abgeschieden werden. Erst durch längeres Kochen mit Natronlauge verändert sich das Aloïn, indem sich die Lösung bräunt, aus derselben scheiden dann Säuren kein Aloïn mehr aus.

Das Natalaloïn ist nicht imstande, wie schon Flückiger[1] und auch Tilden[2] angeben, mit den Halogenen Substitutionsprodukte zu liefern. Versetzt man eine Lösung von Natalaloïn in Essigsäure oder Natronlauge, welche mit Wasser stark verdünnt ist, mit einem Überschufs von Bromwasser, so entsteht zwar ein Niederschlag, derselbe löst sich aber beim Auswaschen zum gröfsten Teile wieder auf. Es wollte mir durchaus nicht gelingen, diese Bromverbindung in Krystallen zu erhalten, die Lösungen zersetzten sich immer sehr bald. Treumann[3] sagt, dafs er mit Bromwasser auch beim Natalaloïn einen Niederschlag erhalten habe, doch gibt er nicht an, ob er denselben auch krystallisiert erhalten hat. Er fand in seinem Bromderivat 40,591 und 42,057 Proz. Brom.

Wird das Natalaloïn mit Salpetersäure oxydiert, so erhält man eine hellgelbe Flüssigkeit. Flückiger konnte in derselben nur Oxalsäure nachweisen, während Tilden daneben noch Pikrinsäure, aber keine Chrysaminsäure fand. Ich habe die Oxydation des Natalaloïns mit Salpetersäure, sowohl mit konzentrierter als auch mit verdünnter, wieder-

[1] Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1871, 21.
[2] Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1872, 29.
[3] Inaugural-Dissertation, Dorpat 1880.

holt; in beiden Fällen erhielt ich Lösungen, in welchen sich Oxalsäure und Pikrinsäure leicht nachweisen liefsen, letztere schied sich sogar in gut ausgebildeten Krystallen aus. Chrysaminsäure dagegen war nicht vorhanden.

Beim Erhitzen im Kapillarröhrchen erweicht das Natalaloïn bei etwa 180° und schmilzt bei 210° unter Zersetzung.

In Übereinstimmung mit Flückiger fand ich, dafs das Natalaloïn selbst nach längerer Zeit über Schwefelsäure kein Wasser abgab, dagegen machte ich die Bemerkung, dafs es beim Trocknen im Trockenschranke oder im Wasserstoffstrome bei 100° bis 110° bis zu 3,25 Proz. an Gewicht abnahm, während nach Flückiger das Aloïn bei 100° und 284° F. selbst nach mehreren Tagen kein Wasser verlieren, sondern erst bei 320° F. unter Zersetzung, indem es sich grau färbt, 3,8 Proz. an Gewicht einbüfsen soll.

Analyse des Aloïns.

1. 1,9630 g bei 100° bis 110° im Wasserstoffstrome getrocknet verloren 0,0637 g = 3,25 Proz. H_2O.

2. 0,9952 g in derselben Weise getrocknet verloren 0,0308 g = 3,09 Proz. H_2O.

3. 1,0017 g im Trockenschranke bei 110° getrocknet nahmen um 0,0173 g ab = 1,73 Proz. H_2O.

Alle drei Proben stammten je von einer besonderen Darstellung her. 2. war gestörte Krystallisation.

Bei der Verbrennung des entwässerten Aloïns fand ich folgende Zahlen:

1. 0,3442 g gaben 0,7638 g CO_2 und 0,1721 g H_2O.
2. 0,3043 g „ 0,6742 g „ „ 0,1554 g „
3. 0,2756 g „ 0,6133 g „ „ 0,1409 g „
4. 0,2823 g „ 0,6269 g „ „ 0,1426 g „
5. 0,2887 g „ 0,6394 g „ „ 0,1440 g „

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel.
C	60,52	60,43	60,70	60,57	60,41	60,53 Proz.
H	5,55	5,69	5,70	5,60	5,54	5,62 „

Flückiger fand bei seinen Analysen folgende Prozente:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel.
C	58,99	59,14	61,18	58,38	60,15	59,56 Proz.
H	6,17	6,24	5,92	5,95	6,24	6,10 „

Tilden's Analysen sind folgende:

	I.	II.	Berechnet für $C_{50}H_{50}O_{22}$:
C	59,59	59,53	59,52 Proz.
H	6,07	5,86	5,55 „

Treumann fand als Mittelzahl von fünf Analysen:

C	58,936 Proz.
H	6,016 „

Aus den von mir bei der Analyse gefundenen Zahlen leitet sich die Formel $C_{24}H_{26}O_{10}$ ab:

	Gefunden:	Berechnet:
C	60,53	60,76 Proz.
H	5,62	5,49 „

Der Gehalt an Krystallwasser entspricht bei den Bestimmungen 1 und 2 einem Moleküle H_2O, welches 3,66 Proz. verlangt, bei der Bestimmung 3 dagegen $^1/_2 H_2O = 1{,}86$ Proz.

Das Natalaloïn scheint also ebenso wie das gewöhnliche Aloïn im Stande zu sein, wechselnde Mengen von Krystallwasser zu binden. Dafs Flückiger und Tilden in ihren Präparaten kein Krystallwasser fanden, dürfte dem Umstande zuzuschreiben sein, dafs sie zum Umkrystallisieren Methylalkohol anwandten, während ich 96proz. Äthylalkohol gebrauchte.

Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf Aloïn.

Tilden[1] stellte ein Acethylderivat vom Natalaloïn dar, indem er Acetylchlorid darauf einwirken liefs und die Reaktion durch gelindes Erwärmen vollendete. Dabei erhielt er eine firnisähnliche Masse, welche aus Ätheralkohol in mikroskopischen, rhombischen Tafeln und Oktaedern krystallisierte.

Bei der Darstellung des Natalacetylaloïns arbeitete ich in derselben Weise wie Tilden. Die nach dem Verdunsten des Acetylchlorids zurückbleibende gelbe Masse löste sich sehr leicht in einer Mischung von Alkohol und Äther; beim Verdampfen des Lösungsmittels schieden sich blendend weifse Krystalle des Acetylaloïns aus, jedoch war die Ausbeute immer verhältnismäfsig klein zur Menge des in Arbeit genommenen Aloïns. Genau dieselbe Verbindung erhielt ich, wenn ich die

[1] Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1872, 28.

Reaktion mit Essigsäureanhydrid und einer Spur Schwefelsäure ausführte. Nachdem das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Waschen mit Wasser entfernt war, blieb eine harte, harzartige Masse zurück, welche in Ätheralkohol gelöst schöne Krystalle lieferte.

Die auf die eine oder die andere Weise gewonnenen Krystalle stimmen sowohl in ihrem Schmelzpunkte als auch in ihrer Zusammensetzung überein. Beim Erhitzen erweichen sie bei 230° und schmelzen bei 250 bis 255°. Das Natalacetylaloïn löst sich ebenso wie das Aloïn selbst sehr schwer in Alkohol.

Bei der Analyse des Acetylaloïns erhielt ich folgende Resultate:

1. 0,2560 g gaben 0,5481 g CO_2 und 0,1183 g H_2O.
2. 0,2067 g „ 0,4522 g „ „ 0,0973 g „
3. 0,2181 g „ 0,4783 g „ „ 0,1028 g „

	I.	II.	III.	Gefunden im Mittel:
C	59,66	59,65	59,79	59,70 Proz.
H	5,23	5,22	5,23	5,21 „

Berechnet für

	$[C_{24}H_{20}(C_2H_3O)_6O_{10}]$:	$[C_{24}H_{21}(C_2H_3O)_5O_{10}]$:
C	59,51	59,65 Proz.
H	5,23	5,26 „

Das Natalacetylaloïn scheint also ein Pentaacetylaloïn zu sein, dasselbe enthält kein Krystallwasser. Das Material für die Analyse 1 war mit Acetylchlorid dargestellt, das für die Analysen 2 und 3 dagegen mit Essigsäureanhydrid.

Tilden betrachtet das Acetylderivat unter Annahme der von ihm aufgestellten Formel als ein Hexaacetylaloïn.

Mit Benzoylchlorid konnte keine Verbindung erhalten werden, dasselbe wirkte zersetzend auf das Natalaloïn ein.

Anders als beim Barbadosaloïn gestaltete sich beim Natalaloïn die Prüfung auf Methoxyl: nachdem ich mich durch einen qualitativen Vorversuch von der Anwesenheit dieses Atomkomplexes überzeugt hatte, führte ich vom Aloïn sowie auch zur Kontrolle vom Acetylaloïn je zwei Bestimmungen aus.

Es gaben beim Aloïn:

1. 0,3064 g Substanz 0,1535 g AgJ.
2. 0,3828 g „ 0,2163 g „

Berechnet für $[C_{23}H_{23}(OCH_3)O_9]$: Gefunden:
6,54 Proz. Methoxyl 6,59 und 7,45 Proz. Methoxyl.

Beim Pentaacetylaloïn lieferten:
1. 0,2888 g 0,0967 g AgJ = 4,43 Proz. Methoxyl.
2. 0,2980 g 0,1059 g „ = 4,70 „ „

Berechnet für $[C_{23}H_{18}(OCH_3)(C_2H_3O)_5O_9]$: Gefunden:
4,53 Proz. Methoxyl 4,43 und 4,70 Proz. Methoxyl.

Wie aus diesen Bestimmungen hervorgeht, ist in dem Natalaloïn eine Methoxylgruppe enthalten.

Marburg, im Juni 1889.

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

21. Über die Bestandteile der *Scopolia atropoides*.

Von Dr. C. Siebert-Marburg.

(Eingegangen den 15. XI. 1889.)

Durch die Untersuchungen von Eykman[1], sowie besonders von E. Schmidt und H. Henschke[2] wurde der Nachweis geliefert, dafs in der Wurzel von *Scopolia japonica* Hyoscyamin neben geringen Mengen von Hyoscin und Atropin[3] enthalten ist. Da von

[1] Abhandl. d. Tokio Daiguku 1882.

[2] Diese Zeitschr. 226, 185.

[3] In letzterer Zeit habe ich ein neues Quantum Wurzel von *Scopolia japonica* auf ihren Gehalt an mydriatisch wirkenden Alkaloiden in der Weise untersucht, dafs ich das von Alkohol befreite Extrakt mit Ammoniak alkalisch machte und dasselbe dann sofort mit einer gröfseren Menge Äther ausschüttelte. Die hierdurch extrahierten Alkaloide wurden hierauf durch Schütteln der ätherischen Lösung mit wenig salzsäurehaltigem Wasser in Hydrochloride übergeführt, deren Lösung partiell mit Goldchlorid gefällt und die einzelnen Fällungen aus heifsem Wasser wiederholt umkrystallisiert. Neben wenig Hyoscingoldchlorid vom Schmelzpunkte 198 bis 199° C. resultierte hierbei fast nur Hyoscyamingoldchlorid vom Schmelzpunkte 159 bis 160° C. Atropingoldchlorid vom Schmelzpunkte 136 bis 138° C. konnte dagegen nur in sehr kleiner Menge aus den letzten Mutterlaugen der Golddoppelsalze isoliert werden.

E. Schmidt (l. c.) auch in *Scopolia Illadnikiana* die Gegenwart von Hyoscyamin konstatiert wurde, so mufste es von Interesse sein, auch die Bestandteile der in Deutschland einheimischen, derselben Gattung angehörenden *Scopolia atropoides* zu studieren, um so mehr als sich letztere Species nur durch die aufsen glänzend braune, im Innern matt olivenfarbige Blütenhülle von *Scopolia Illadnikiana* unterscheidet.

Als Untersuchungsmaterial standen mir 3,5 kg der ganzen blühenden Pflanze, welche durch gütige Vermittelung des Herrn Hofapothekers Hassenkamp im Schlofsgarten zu Karlsruhe gesammelt worden war, sowie 1,2 kg frischer Blätter und 0,9 kg frischer Wurzeln aus dem botanischen Garten zu Marburg zur Verfügung.

Die Wurzel und die Blätter wurden bei der Prüfung auf mydriatisch wirkende Alkaloide gesondert untersucht, ohne dafs dabei jedoch qualitativ besondere Unterschiede konstatiert werden konnten. Die betreffenden Pflanzenteile wurden zu diesem Zwecke zerkleinert, dann mit Alkohol von 90 Proz. bei 25 bis 30° C. erschöpft und die erzielten Auszüge hierauf durch Destillation und Eindampfen vollständig vom Alkohol befreit. Diese Extrakte habe ich alsdann zunächst auf mydriatisch wirkende Alkaloide, hierauf auf Scopoletin, den von Eykman und von Henschke (l. c.) aus *Scopolia japonica* isolierten Schillerstoff, und endlich auf das Vorhandensein von Betaïn und Cholin untersucht.

Da bei diesen Versuchen jedoch kein Atropingoldchlorid aus den ersten Anteilen der durch fraktionierte Fällung mit Goldchlorid erzielten Niederschläge gewonnen werden konnte, während dies sonst bei Anwendung atropinhaltiger Rohalkaloide der Fall ist, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs jene geringe Menge von Atropin erst bei der Gewinnung der Alkaloide, vielleicht auch erst bei dem Umkrystallisieren der Goldsalze, durch Umwandelung von Hyoscyamin, entstanden ist.

Nach dieser Beobachtung mufs ich es auch dahingestellt sein lassen, ob das Atropin, welches ich früher in Gemeinschaft mit Herrn H. Henschke aus Scopoliawurzel anderer Provenienz isolierte, in derselben bereits präexistierte, oder ob es, wenigstens zum Teil, erst bei der Verarbeitung des Rohmaterials durch Umlagerung von Hyoscyamin gebildet wurde. Zu jener Zeit (1887) war uns wohl die von mir durch sechsstündiges Erhitzen auf etwa 110° C. realisierte quantitative Überführung von Hyoscyamin in Atropin bekannt, dagegen entzog sich naturgemäfs die später von W. Will publizierte (Ber. d. chem. Ges. 1888, 1717), unter dem Einflusse von Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur sich vollziehende Umlagerung dieser Base, noch unserer Kenntnis.

E. Schmidt.

I. Mydriatica.

Das nach obigen Angaben gewonnene braune, dickflüssige, sauer reagierende Extrakt wurde zur Isolierung der mydriatisch wirkenden Alkaloide mit Kaliumcarbonatlösung alkalisch gemacht und hierauf sofort mit einer gröfseren Menge Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestillieren des stark fluorescierenden Äthers verbleibende Rückstand wurde alsdann, behufs weiterer Reinigung, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und die erzielte Lösung, nach dem Filtrieren, einer fraktionierten Fällung mit Goldchlorid unterworfen.

Bei den beiden ersten Fällungen resultierten braune, harzartig zusammengeballte Massen, die sich unter Zurücklassung von reduziertem Gold nur zum Teil in Wasser lösten. Diese reichliche Abscheidung von metallischem Gold dürfte wohl auf die reduzierende Einwirkung des mit in Lösung gegangenen Scopoletins zurückzuführen sein.

Bei den weiteren Fällungen schieden sich dagegen gelb gefärbte, zunächst flockige, jedoch alsbald krystallinisch werdende Niederschläge aus, die sich leicht aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisieren liefsen. Die Schmelzpunkte dieser Rohgold-Doppelsalze lagen zwischen 150 und 160° C.

Durch Vereinigung der bei derselben Temperatur schmelzenden Doppelsalze und erneute Umkrystallisation aus Wasser resultierten etwa 3 g des bei 159 bis 160° schmelzenden Hyoscyamingoldchlorids, eine sehr geringe Menge von Atropingoldchlorid vom Schmelzpunkte 136 bis 138° C., sowie eine noch kleinere Quantität eines bei 178 bis 180° C. schmelzenden, vermutlich aus einem Gemisch von Hyoscin- und Hyoscyamingoldchlorid bestehenden Doppelsalzes.

Hyoscyamingoldchlorid.

Das Golddoppelsalz des Hyoscyamins, welches den wesentlichen, mydriatisch wirkenden Bestandteil der Wurzel und des Krautes von *Scopolia atropoides* bildet, resultierte in den charakteristischen, stark glänzenden, gelben Blättchen, welche bei 159 bis 160° C. schmolzen. Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes ergab folgende Daten:

1. 0,1573 g lieferten 0.1853 g CO_2 und 0,0568 g H_2O und 0,049 g Au
2. 0,1464 g „ 0,1709 „ „ „ 0.0564 g „ „ 0.0455 „ „

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{17}H_{23}NO_3$, HCl + $AuCl_3$:
C	32,12	31,83	32,48 Proz.
H	4,01	4,28	3,82 „
Au	31,14	31,07	31,23 „

Atropingoldchlorid.

Dieses Doppelsalz resultierte in Gestalt von kleinen, warzenförmigen, glanzlosen Aggregaten, welche bei 136 bis 138° C. schmolzen. Beim Auflösen in heifsem Wasser flossen dieselben zunächst zu Öltröpfchen zusammen, um sich dann allmählich zu einer Flüssigkeit zu lösen, die sich nach dem Erkalten zwar sofort trübte, jedoch erst nach längerem Stehen Krystalle ausschied. Die Menge dieses Doppelsalzes war eine so geringe, dafs dieselbe zur Analyse nicht ausreichte.

Wenn auch an der Identität dieses charakteristischen Doppelsalzes mit Atropingoldchlorid keine Zweifel obwalten, so mufs ich es doch zunächst unentschieden lassen, ob diese geringe Menge Atropin als solches bereits in der *Scopolia atropoides* existierte, oder erst bei der Reindarstellung des Hyoscyamins durch molekulare Umlagerung aus letzterem gebildet worden ist.

Hyoscingoldchlorid.

Das Golddoppelsalz des Hyoscins konnte von mir, aus Mangel an Rohmaterial, nicht in chemischer Reinheit isoliert werden. Das gewonnene Doppelsalz bildete zwar gelbe, wenig glänzende Prismen die in dem Äufseren mit Hyoscingoldchlorid vollkommen übereinstimmten, jedoch lag der Schmelzpunkt derselben etwas niedriger als beim Hyoscingoldchlorid.[1]

[1] Nach Abschlufs der Untersuchungen des Herrn C. Siebert gelang es mir im Sommer 1889, bei Verarbeitung von ungarischer Scopoliawurzel Hyocingoldchlorid in chemischer Reinheit zu isolieren. Kurz zuvor hatte auch bereits Herr C. J. Bender die grofse Freundlichkeit gehabt, mir einen 1,5 cm langen, 1 cm breiten und fast 1 cm dicken, prächtig ausgebildeten Krystall von Hyoscinhydrobromid, sowie gut ausgebildete Krystalle von Hyoscin zu übermitteln, die von ihm bei der Verarbeitung von etwa 100 kg *Scopolia atropoides* gewonnen waren. Ich werde hierauf demnächst in einer besonderen Notiz zurückkommen.
E. Schmidt.

II. Scopoletin.

Bei dem Ausschütteln des ursprünglichen, zuvor alkalisch gemachten, Scopolia-Extraktes mit Äther zeigte letzterer, wie bereits erwähnt, eine starke Fluorescenz. Eine ähnliche Erscheinung ist bereits früher von verschiedenen Seiten bei der Darstellung von Atropin aus Belladonnawurzel, sowie von Hyoscyamin etc. aus der Wurzel von *Scopolia japonica* beobachtet worden. Die Identität dieser fluorescierenden, von Kunz als Chrysatropasäure, von Eykman als Scopoletin bezeichneten Körper ist später durch Henschke (l. c.) erwiesen worden.

Zur Darstellung dieses Schillerstoffes aus den Wurzeln und Blättern von *Scopolia atropoides* habe ich die von Alkaloiden befreiten Extrakte mit Schwefelsäure angesäuert und von neuem mit Äther ausgeschüttelt. Da hierdurch jedoch nur eine sehr geringe Menge des gesuchten Körpers resultierte, so suchte ich die Ausbeute davon dadurch zu erhöhen, dafs ich das restierende Extrakt, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, zunächst noch 6 Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure kochte, um hierdurch die in dem Extrakte noch enthaltene glykosidische Grundsubstanz dieses Schillerstoffes, das Scopoletin (?), zu spalten. In der That konnten dem derartig behandelten Extrakte durch Ausschütteln mit Äther neue Mengen dieses fluorescierenden Körpers, wenn auch in unreinem Zustande, entzogen werden. Da durch direkte Umkrystallisation eine genügende Reinigung dieser Verbindung nicht erzielt werden konnte, löste ich die ganze Menge derselben in Alkohol, versetzte diese Lösung mit alkoholischer Bleiacetatlösung, entbleite das Filtrat durch Schwefelwasserstoff und dampfte die nur noch schwach gelb gefärbte, vom Schwefelblei abfiltrierte Flüssigkeit zur dünnen Extraktkonsistenz ein. Aus dem durch Bleiacetat hervorgerufenen Niederschlag konnte durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff nichts von dem gesuchten Körper isoliert werden, dagegen ging das aus dem Filtrate erhaltene Extrakt allmählich beim Stehen über Schwefelsäure in eine feste krystallinische Masse über. Nach dem Pressen zwischen porösen Thonplatten und wiederholten Umkrystallisationen der restierenden gelblichen Krystallmasse aus absolutem Alkohol resultierte die gesuchte Verbindung in glänzenden, fast farblosen, bei 198° C. schmelzenden Nadeln. Letztere stimmten in allen ihren Eigenschaften mit den Präparaten überein, welche mir aus *Atropa Belladonna* (von Kunz isoliert) und aus *Scopolia japonica* (von Henschke isoliert) zum Vergleiche damit vorlagen.

Reichte auch die Menge des von mir isolierten Schillerstoffes zur Analyse nicht aus, so liefsen doch die überaus charakteristischen Reaktionen, welche ich mit demselben, vergleichend mit der Chrysatropasäure und mit dem Scopoletin, ausführte, unter Berücksichtigung der Übereinstimmung, welche in dem Äufseren, dem Schmelzpunkte und in den Löslichkeitsverhältnissen obwalteten, keinen Zweifel an der Identität dieser Verbindungen (siehe auch die demnächst in dieser Zeitschrift erscheinende Abhandlung von Professor E. Schmidt über Hyoscin und Scopoletin der *Scopolia atropoides*).

III. Betaïn.

Zur Isolierung des Betaïns behandelte ich das mit verdünnter Schwefelsäure gekochte und hierauf mit Äther ausgeschüttelte Extrakt der *Scopolia atropoides*, nach den Angaben von Husemann und Marmé,[1] in folgender Weise: Das stark mit Wasser verdünnte Extrakt wurde mit Bleiacetat ausgefällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit und nach dem Verjagen des letzteren mit Phosphowolframsäure, bei Gegenwart von Schwefelsäure, im Überschufs versetzt. Der hierdurch entstandene Niederschlag wurde hierauf mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, mit Calciumcarbonat eingetrocknet und die trockene Masse alsdann mit Alkohol extrahiert. Nach dem Verjagen des Alkohols verblieb ein syrupartiger Rückstand, dessen salzsaure Lösung beim freiwilligen Verdunsten mit Goldchlorid eine gelbe, krystallinische Masse lieferte. Letztere wurde hierauf zur Entfernung anorganischer Salze mit Alkohol extrahiert, die erzielte Lösung bei mäfsiger Wärme verdunstet, der verbliebene Rückstand mit wenig salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und die Lösung abermals der freiwilligen Verdunstung überlassen. Hierbei schieden sich allmählich gelbe, nadelförmige Krystalle aus, die sowohl in der Form als auch in den Löslichkeitsverhältnissen und in dem Schmelzpunkte (223 bis 225° C.) mit dem Betaingoldchlorid übereinstimmten, welches ich zum Vergleich aus *Lycium barbarum* dargestellt hatte. Zu einer Analyse reichte die Menge des gewonnenen Doppelsalzes nicht aus.

IV. Cholin.

Nach den Beobachtungen von E. Schmidt und H. Henschke (l. c.) enthält das Extrakt der Wurzel von *Scopolia japonica* Cholin; dieser

[1] Annalen d. Chemie 1862 und 1863, Sp. 2, 383.

Umstand veranlafste mich, auch das Extrakt der *Scopolia atropoides* hierauf zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurde das Filtrat des durch Phosphowolframsäure abgeschiedenen Niederschlages auf ein kleines Volumen eingedampft, die ausgeschiedenen Salze beseitigt und die so erzielte konzentrierte Lösung mit gesättigter Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung nach den Angaben von R. Böhm[1] im geringen Überschufs versetzt. Der hierdurch gebildete gelbe Niederschlag wurde alsdann, nach dem Abfiltrieren und Auswaschen, mit feuchtem Silberoxyd zerlegt und das Filtrat, nach Entfernung des gelösten Silbers, mit Platinchlorid versetzt. Die bei der freiwilligen Verdunstung dieser Lösung ausgeschiedenen Krystalle konnten durch Umkrystallisieren leicht in die charakteristischen Formen des Cholinplatinchlorids übergeführt werden.

Die Analyse des erzielten Doppelsalzes ergab folgende Daten:

0,265 g Substanz lieferten 0,0839 g Pt.

Gefunden:		Berechnet für $(C_5H_{14}NOCl)_2PtCl_4$:
Pt	31,66	31,60 Proz.

Ob das nach vorstehenden Angaben isolierte Cholin bereits in der *Scopolia atropoides* präexistierte, oder, was nicht unwahrscheinlich ist, erst durch Spaltung der darin enthaltenen Lecithine gebildet ist, mufs ich dahingestellt sein lassen.

22. Notiz über die Bestandteile von *Anisodus luridus*.

Von Dr. Carl Siebert-Marburg.

(Eingegangen den 15. XI. 1889.)

Anisodus luridus ist eine in Nepal am Himalayagebirge einheimische Solanacee, die von De Candole in seinem „*Prodomus systematis naturalis regni vegetabilis*“ in folgender Weise beschrieben wird: Die Pflanze besitzt einen krautartigen, aufrechten, astreichen Stengel mit kantigen Zweigen. Die Blätter sind gestielt, spitz-eiförmig, runzelig, auf der unteren Seite weifs-grau, filzig. Die Blüten sind axelständig, einzeln stehend, hängend; Kelch und Krone sind fünfteilig, glockenförmig.

Das mir zur Verfügung gestellte Material verdanke ich dem botanischen Garten zu Marburg. Dasselbe bestand aus 900 g des frischen, mit Blüten versehenen Krautes und aus 1200 g der teilweise

[1] Archiv f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 19, 70.

schon verwelkten, nach der Samenreife und dem Entfernen der Samen gesammelten Pflanze. Beide Pflanzen wurden zerkleinert und gesondert wiederholt mit Alkohol von 90 Proz. extrahiert. Die erzielten Auszüge wurden alsdann durch Destillation von Alkohol befreit, der Rückstand mit Kaliumcarbonat alkalisch gemacht und sofort mit einer gröfseren Menge Äther ausgeschüttelt. Die nach dem Abdestillieren des stark fluorescierenden Äthers verbleibenden Rückstände zeigten bezüglich ihres Gehaltes an mydriatisch wirkenden Basen qualitativ und quantitativ sehr bemerkenswerte Unterschiede. Während der aus der blühenden Pflanze gewonnene Auszug bei der fraktionierten Fällung in salzsaurer Lösung mit Goldchloridlösung nicht unbeträchtliche Mengen von Hyoscyamingoldchlorid lieferte, konnte unter den gleichen Bedingungen aus der nach der Samenreife gesammelten Pflanze nur eine sehr geringe Quantität von Atropingoldchlorid, dagegen kein Hyoscyamingoldchlorid isoliert werden. Aus der frischen, blühenden Pflanze konnte ich weder Atropin, noch Hyoscin gewinnen. Es ist jedoch nach den bei der Untersuchung der *Scopolia japonica* und *Scopolea atropoides* gemachten Erfahrungen nicht unwahrscheinlich, dafs die Isolierung letzterer Base nur deshalb nicht gelang, weil die Menge des angewendeten, schwer zu beschaffenden Rohmaterials eine zu geringe war.

Das isolierte Hyoscyamingoldchlorid bildete stark glänzende, bei 158° bis 160° C. schmelzende Blättchen. Die Analyse desselben ergab folgende Daten:

0,1414 g Substanz lieferten 0,0442 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3$, $HCl + AuCl_3$:
Au 31,25	31,23 Proz.

Das aus der älteren Pflanze gewonnene Atropinchlorid bildete warzenförmige, mattgelbe, bei 136° bis 138° C. schmelzende Krystalle, die die charakteristischen Eigenschaften dieses Doppelsalzes zeigten. Die Menge desselben reichte zur Analyse nicht aus.

Aus dem qualitativ und quantitativ verschiedenen Alkaloidgehalte der blühenden und der erst nach der Samenreife gesammelten Pflanze scheint hervorzugehen, dafs das Entwickelungsstadium der Pflanze von wesentlichem Einfluſs auf den Gehalt und die Natur der vorhandenen Alkaloide ist. Diese Versuche sollen jedoch im nächsten Sommer zur weiteren Bestätigung wiederholt werden.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

Anzeigen.

Dieselben werden mit 10 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Bach & Riedel,

BERLIN S., Alexandrinenstr. 57.

Emailleschmelzerei u. Schriftmalerei.

FABRIK und LAGER

pharmaceut., chemischer, physikalischer Apparate, Geräthschaften u. Gefässe.

Vollständige Einrichtungen für Apotheken u. Laboratorien.

Ergänzung einzelner Standgefässe nach Muster. [3a]

Medicinglas in sauberer Arbeit.

Reelle Bedienung. — Solide Preise.

E. Sachsse & Co.,

LEIPZIG-REUDNITZ,

Fabrik garantirt reiner

ätherischer Öle.

Lager bei Brückner, Lampe & Co.,

Berlin.

---

[4] **Einwickelpapiere,**

eleg. Farben, 5 Ko. frei ℳ 5.

Oberwesel a. Rh. **Fr. Reusch.**

Rhein- und Moselweine,

eigenes Wachstum.

PERGAMENTPAPIER,

echt, beste Qual., billigste Preise! Trocken und weich (glycerinirt), in 8 Stärken, à Kilo 1 Mk. 40 Pf., bei grösseren Bezügen bill., zum Tectiren sow. m. Carbolwasser angef., vorzügl. Verband (bess. als Guttaperchapap.). worüber ärztl. Gutachten! Muster gr. u. fr.! **1 Postrolle 5 Kilo 7 Mk. 25 Pf.**

EDM. ECKHART,

Quakenbrück.

Extr. Filicis Ph. G. II.

Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders,

Blankenburg a/Harz. [5]

---

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämtlicher Gefäfse u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefäfse. [1]

Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franko.

Warmbrunn, Quilitz & Co.

40. Rosenthalerstrasse 40.
BERLIN, C. |2|
Neu!

Geaichte vorschriftsmässige Gefässe für steuerfreien Sprit.

Maxima-Thermometer bester Qualität à Dtz. ℳ 12, unter Garantie f. Richtigk. empf. **Höllein & Reinhardt, Neuhaus**/Rennw. Inst. f. techn. Thermometer.

Thüringer ausgesuchte
Medicinal-Vegetabilien
in ganzer, geschnittener und pulv. Form liefert in Pa.-Qualität billigst. Spec. Preisl. frco.
C. Th. Schuchardt, Greussen i/Thür.

Joseph Pitsch, Cöln a. Rh.
Fabrik **aller Gegenstände** zur **Krankenpflege.**
Guttapercha-Papier klebfrei.

Qual.	0	1	2
p. Kilo	14,—	13,—	12,— netto.

Migraine-Stifte Ia.
in bekannt vorzüglicher Qualität Dtzd. M. 3, Gross M. 32.
J. Schrader, Feuerbach-Stuttgart.

Pepsin Ph. G. II „Byk" weiss, geruchlos und die Anforderungen der Ph. G. II weit übertreffend.
Zu beziehen durch die Drogen-Handlungen.

EINBAND-DECKEN
zum
Archiv der Pharmacie
für 1889

ganz in der bisherigen Ausführung, Kaliko-Decken mit vorgedrucktem Titel und Rückentitel in Goldschrift, können gegen Einsendung von **70 Pf.** in Briefmarken franko bezogen werden von dem

Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins,
BERLIN SW. 12, Zimmerstrasse 3/4.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. Greiss in Berlin.

Band 228, Heft 4.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1890.

Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

Ausgegeben den 25. März.

INHALT.

Seite

Friedrich Massute, Beiträge zur Kenntnis der chemischen Bestandteile von *Quassia amara L.* und *Picraena excelsa Lindl* 147

Georg Kafsner, Oxyde des Bleies 171
(Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.)

Wilhelm Kwasnik, Das Calciumplumbat und seine Verwertung zur Aschenbestimmung von vegetabilischen Substanzen, Nahrungs- und Genussmitteln 178
(Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.)

Georg Kafsner, Ein neues Verfahren zur maßanalisischen Bestimmungen des roten Blutlaugensalzes 182
(Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.)

Julius Weifs, Über α- und β-Homobetaïn 186
(Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.)

F. A. Flückiger, Zur Kenntnis der weifsen Seifenwurzel 192

Eingegangene Beiträge.

Friedrich Schmidt, Über Alkyl-Hydrastine und deren Derivate.

H. Beckurts, Über einige Verbindungen der Alkaloide mit Ferrocyanwasserstoff.

(Geschlossen den 15. III. 1890.)

Diese Zeitschrift erscheint, in der Regel monatlich einmal, in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang ℳ 12,—.

Alle Beiträge für das „**Archiv**“ sind an die

Archiv-Redaction

Herrn Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder
Herrn Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig,

alle die Inserate u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das

Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins,
Berlin SW. 12, Zimmer-Strafse No. 3/4,

einzusenden.

ARCHIV DER PHARMACIE.

228. Band, 4. Heft.

Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Leipzig.

Beiträge zur Kenntnis der chemischen Bestandteile von *Quassia amara L.* und *Picraena excelsa Linds.*

Von Friedrich Massute aus Küstrin.

(Eingegangen den 8. II. 1890.)

Die nachstehend mitgeteilten Untersuchungen sind im pharmakologischen Institut zu Leipzig auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Professor Dr. med. Rud. Boehm, zu dem Zwecke unternommen worden, die Bitterstoffe des Holzes von *Quassia amara L.* und *Picraena excelsa Linds. (Simaruba exc. D. C., Quassia exc. Sw., Picrasma exc. Planch.)* mit einander zu vergleichen, und festzustellen, ob die zwar allgemein adoptierte, aber noch nicht durch ausreichende Beobachtungen gestützte Annahme ihrer Identität richtig ist. Aufserdem sollten auch noch die Rinden der beiden oben genannten Simarubeen auf ihre wesentlichen organischen Bestandteile hin untersucht werden.

Die hier in Betracht kommenden Abhandlungen aus der umfangreichen Litteratur erstrecken sich fast ausschliefslich auf den Bitterstoff der früher allein offizinellen *Quassia amara L.*, das von Winkler 1834 erstmalig in krystallisiertem Zustande isolierte „Quassiin", während die Rinden und die jetzt als gleichwertig erachtete *Picrasma excelsa Planch.* getrennt noch nicht zur Bearbeitung gelangten. Es findet dies vermutlich in dem Umstande eine Erklärung, dafs die physiologisch nicht unterscheidbare Bitterkeit dieser botanisch zum Teil nahe stehenden Drogen von vornherein auf eine Gleichartigkeit der Bestandteile schliefsen liefs.

Auffallend ist jedoch, dafs, ungeachtet der Verwendung eines gleichen Ausgangsmaterials zur Gewinnung des krystallisierten Quassiins, Produkte

isoliert wurden, die in ihrer chemischen Zusammensetzung, wie im Verlaufe nachfolgender Darstellung gezeigt werden wird, wesentlich von einander abweichen. Es läfst sich dies an der Hand der vorliegenden Originalarbeiten nicht anders erklären, als dafs entweder durch die zur Reindarstellung angewendeten Methoden nicht der ursprünglich vorhandene Körper, sondern Zersetzungsprodukte desselben in mannigfachen Phasen zu Tage gefördert wurden, oder aber, dafs der Bitterstoff kein einheitliches chemisches Individuum, sondern als ein in seiner quantitativen Zusammensetzung wechselndes Gemisch verschiedener Körper zu betrachten ist.

Vor Wiederaufnahme der Untersuchungen hielt ich es für ratsam, die gegebenen Darstellungsvorschriften einer Prüfung zu unterziehen und zur Gewinnung von Reinmaterial, soweit ausführbar, selbst zu benutzen, um gelegentlich der dabei gemachten Beobachtungen die Ursachen jener oben angedeuteten Differenzen zu ermitteln.

Die Prinzipien der einzelnen Darstellungsweisen zeigen wenig Übereinstimmung; es sei mir deshalb zunächst gestattet, die wichtigsten derselben, soweit es zum Verständnis der nachstehenden Versuche erforderlich ist, zu besprechen.

Nach Winckler[1] wird das aus dem Holz (von *Quassia amara L.)* mit 80proz. Weingeist bereitete Extrakt mit Wasser aufgenommen, die erzielte Lösung, nach der Filtration, wiederum zur Extraktkonsistenz eingedickt und mit kleinen Mengen absolutem Alkohol erschöpft. Die bis zur Trockne eingedampfte, hell weingelbe Tinktur wird nun nochmals mit heifsem Wasser behandelt, mit Tierkohle entfärbt und bei gelinder Wärme zur Krystallisation gebracht. Das Quassiin schied sich hierbei allmählich in äufserst feinen, matt atlasglänzenden, in Weingeist leicht löslichen Säulchen ab. Von den von Winckler mitgeteilten Reaktionen ist die Fällbarkeit der wässerigen, alkalisch reagierenden Lösungen durch Gerbsäure und Sublimat hervorzuheben; ein Umstand, aus welchem Winckler die alkaloidische Natur seines Quassiins folgerte. Eine qualitative Prüfung auf Stickstoff, sowie eine Elementaranalyse sind bei der Unzulänglichkeit des aus nur drei Unzen Holz entstammenden Materials unterblieben. Später (1836) hat Wiggers[2] aus dem wässerigen Auszuge des Holzes von *Quassia amara L.* ebenfalls ein krystallisiertes Quassiin dargestellt. — Er schüttelte das etwas konzentrierte Dekokt mit gelöschtem Kalk, liefs absetzen, verdunstete das Filtrat bis fast zur Trockne und kochte den Rückstand mit 80- bis 90proz. Weingeist aus. Die nach dem Abdestillieren

[1] Buchner, Repertorium Bd. 54 (1837), p. 85.
[2] Wiggers, Annalen der Chemie Bd. 21, p. 41.

des Weingeistes verbleibende hygroskopische, mit Krystallen durchsetzte, gelbliche Masse wurde hierauf in einer möglichst geringen Menge absoluten Alkohols gelöst, mit viel Äther gemischt und wiederum eingedunstet. — Auf diese Weise wurde schliefslich ein ganz farbloser Rückstand erhalten, aus dem das Quassiin, oder, wie Wiggers es nennt, „der Quassid" auskrystallisierte.

Der Quassid bildete sehr kleine, weifse, undurchsichtige, wenig glänzende, luftbeständige Prismen und krystallisierte nur schwierig und langsam.

Er löste sich leicht in Alkohol, wenig in Äther und Wasser. Die neutralen, farblosen, wässerigen Lösungen wurden durch Gerbsäure gefällt, nicht aber durch Jod, Chlor, Eisenlösungen, Bleizucker und Bleiessig, auch nicht durch Sublimat.

Den Schmelzpunkt fand Wiggers etwas höher als den des Geigenharzes (?). Da sich bei der Analyse die Abwesenheit von Stickstoff ergab, so kann Wiggers die von Winckler ausgesprochene Ansicht, das Quassiin sei ein basischer Körper, nicht teilen und diese Eigenschaft nur auf nicht genügend gereinigtes Material zurückführen. (Ein Vorwurf, welchen Winckler mit Berufung auf Buchner energisch zurückweist.[1])

Wiggers fand im Mittel:

	Berechnet für $C_{20}H_{25}O_6$:
C = 66,65	C = 66,91 Proz.
H = 6,89	H = 6,82 „

Die Umrechnung auf die jetzt gebräuchlichen Atomgewichte ergiebt:

Gefunden im Mittel:	$C_{20}H_{25}O_6$ (Wiggers):	Berechnet auf $C_{32}H_{40}O_{10}$:
C = 65,75	C = 66,48	C = 65,75 Proz.
H = 6,89	H = 6,92	H = 6,85 „

Enders[2] und auch Christensen[3] gründen die Isolierung des Quassiins auf die bekannte Fällbarkeit desselben durch Gerbsäure mit (Enders) oder ohne (Christensen) vorhergehende Fixierung des Bitterstoffes durch frisch geglühte Tierkohle.

Christensen fällt die bis zum Gewichte des in Arbeit genommenen Holzes eingedampfte wässerige Abkochung, unter gleichzeitiger vorsichtiger Neutralisation durch kohlensaures Natron, mit Gerbsäure, kocht das mit kohlensaurem Blei zersetzte, im Dampfbade zur Trockne gebrachte Tannat viermal mit 80proz. Weingeist aus und erhält bei langsamem Eindunsten der alkoholischen Lösung das Quassiin in Krystallen.

Es bildet in reinem Zustande sehr dünne, rektanguläre doppeltbrechende Blättchen, welche bei 205° C. schmelzen, ist luftbeständig, leicht löslich in Chloroform und kochendem Weingeist, weniger leicht in

[1] Buchner, Repertorium Bd. 65 (1839), p. 74.

[2] Archiv d. Pharm. 1868, p. 214.

[3] Archiv d. Pharm. 1882, p. 481.

kaltem Weingeist, schwer löslich in Wasser, kaum in Äther und Petroläther. Die Lösungen sind neutral, rechtsdrehend.

Von kochenden Alkalien wird das Quassiin sehr leicht aufgenommen und beim Ansäuern unverändert (?) ausgefällt. Die wässerige Lösung wird durch Metallsalze nicht verändert; Gerbsäure erzeugt einen weifsen, in Säuren, sowie ätzenden und kohlensauren Alkalien löslichen Niederschlag.

Die Analyse der stickstofffreien Substanz ergab im Mittel:

Gefunden:	Berechnet für $C_{31}H_{42}O_9$:
C = 66,90 Proz.	C = 66,66 Proz.
H = 7,44 „	H = 7,52 „

Durch zehnstündiges Erwärmen von Quassiin mit 3 proz. Schwefelsäure erhält Christensen neben einem harzartigen Produkt einen beim Erkalten sich abscheidenden weifsen Körper, welcher aus Weingeist in dünnen Nadeln mit domatischer Abstumpfung krystallisiert. Derselbe schmilzt bei 237° C. und schmeckt weniger bitter als Quassiin. Von Alkalien wird er leicht aufgenommen und bei der Neutralisation mit Säuren unverändert wieder ausgefällt. Die wässerige Lösung wird durch Gerbsäure nicht verändert, vermag jedoch im Gegensatz zum Quassiin Silbernitrat zu reduzieren.

Der Verlust des bei 110° C. bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Körpers betrug 12,03 Proz., 4 Molekülen Krystallwasser entsprechend. Eine Analyse der wasserfreien Substanz ergab:

Gefunden:	Berechnet für $C_{31}H_{38}O_9$:
C = 66,87 Proz.	C = 67,14 Proz.
H = 6,72 „	H = 6,85 „

Das Auftreten von Zucker als Spaltungsprodukt, aus welchem man auf die glykosidische Natur des Quassiins hätte schliefsen können, wurde nicht beobachtet. Durch Behandlung einer Lösung von Quassiin in Chloroform mit überschüssigem Brom, Abdunsten des Chloroforms, Aufnehmen des Rückstandes mit Weingeist und Ausfällen mit Wasser konnte eine weifse, amorphe, bei 75° C. schmelzende Bromverbindung dargestellt werden.

Schätzenswerte Beiträge zur Kenntnis der Konstitution des Surinam-Quassiins haben auch Oliveri und Denaro (Palermo)[1] geliefert.

[1] Gazetta chim. ital. 1884, XIV, p. 1—9; 1885, XV, p. 6. Berl. Ber. 1888, Juli (Gaz. chim. 1887, XVII, p. 270—277); ebenda 1889, Februar, p. 534 (Gaz. chim. 1888, XVIII, p. 169—170).

Von diesen Publikationen waren mir nur die ersten im Original zugänglich, während ich für die späteren auf die in der chemischen Tageslitteratur zerstreuten Referate angewiesen war.

Das nach dem Christensen'schen Verfahren dargestellte Quassiin wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol gereinigt. Es krystallisiert in feinen, perlmutterglänzenden Nadeln des monoklinen Systems (beigemischt waren einzelne stumpfe Prismen und rhombische Tafeln!), schmilzt bei 210° bis 211° C. und ist leicht löslich in Alkohol, Essigsäure, Eisessig und Chloroform, wenig in Äther. Die wässerige Lösung (1 : 400 löslich) färbt sich an der Luft gelblich, ist neutral, rechtsdrehend, reduziert Fehling'sche Lösung und wird durch Gerbsäure weifs gefällt. — Die Substanz ist stickstofffrei und gab bei der Analyse Zahlen, die zu der Formel $C_{32}H_{42}O_{10}$ oder $C_{16}H_{22}O_5$ führen.

Kohlensaure Alkalien rufen keine Veränderung hervor, wohl aber bewirkten Ätzalkalien eine tiefgreifende Zersetzung und verwandelten das Quassiin in ein gelbes zerreibliches Harz.

Durch Einwirkung von 4proz. Schwefelsäure erhielten Oliveri und Denaro das bei 192° bis 194° C. schmelzende Quassiinanhydrid — Quassid —:

$$C_{32}H_{42}O_9 = C_{32}H_{44}O_{10} - H_2O.$$

Das auf ähnliche Weise von Christensen erhaltene, bei 237° C. schmelzende Produkt (conf. p. 150) wurde nicht bemerkt. Auch hier trat Zucker als Spaltungsprodukt nicht auf.

Bei der Acetylierung des Quassiins mit essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid wurde ein zweites Anhydrid gebildet:

$$C_{32}H_{40}O_8. \text{ F.-P: } 150° \text{ bis } 158° \text{ C.} = C_{32}H_{44}O_{10} - 2H_2O.$$

Das wichtigste Reaktionsprodukt ist eine aus dem Quassiin durch Einwirkung von Salzsäure unter gleichzeitiger Bildung eines Alkylchlorides entstehende Säure — die Quassiinsäure vom Schmelzpunkt 244° bis 245° C., bezüglich deren Eigenschaften ich auf das Original verweisen mufs. Die Analysen letzterer Verbindung führten zu der Formel $C_{30}H_{40}O_{10}$.

Das Auftreten einer Säure und eines Alkylchlorides (nach weiteren Versuchen „Methylchlorid") machen die Spaltung nach folgender Gleichung wahrscheinlich:

$$C_{28}H_{38}O_6 < \begin{matrix} COOCH_3 \\ COOCH_3 \end{matrix} + 2HCl = C_{28}H_{38}O_6 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + 2CH_3Cl, \text{ oder}$$

$$C_{14}H_{19}O_3COOCH_3 + HCl = C_{14}H_{19}O_3COOH + CH_3Cl,$$

so dafs das Quassiin als der Methyläther einer Säure zu betrachten ist

Die Verfasser haben später auf Grund wiederholter Analysen obige Formel in:

$$C_{30}H_{38}O_{10}$$

umgeändert und die Zusammensetzung einiger charakteristischer Salze der zweibasischen Säure festgestellt.

Von Substitutionsprodukten des Quassiins verdient ein bei 155° C. schmelzendes Tribromquassiin und ein bei 119° bis 120° C. schmelzendes fünffach gechlortes Quassiin genannt zu werden.

Um über die Konstitution des Quassiinkernes Anhaltspunkte zu gewinnen, haben Oliveri und Denaro ein bei der Quassiindarstellung in gröfserer Menge auftretendes harziges Umwandlungsprodukt des Quassiins untersucht. Bei der Destillation desselben mit Zinkstaub wurde neben anderen Kohlenwasserstoffen (worunter $C_{11}H_{16}$), „Naphtalin“ erhalten. Auch bei Reduktion des Quassiins mit Jodwasserstoffsäure erhielten genannte Chemiker ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen (α-Durol und $C_{14}H_{16}$). — In der aus dem Destillationsrückstande hergestellten, bei 220° schmelzenden Bromverbindung wurde „Bibromanthracen“ vermutet.

Aus diesen und noch einigen nicht veröffentlichten Versuchen schliefst Oliveri, dafs das Quassiin 4 alkoholische Hydroxylgruppen, 2 Carboxymethylgruppen und 2 Ketongruppen enthält, und dafs der Fundamentalkern ein „Anthrachinon“ ist.

Während, wie oben gezeigt wurde, die auf die neuen Atomgewichte umgerechneten Ergebnisse der Wiggers'schen Analysen sich sehr gut mit der Quassiinformel: $C_{32}H_{40}O_{10}$ vereinbaren lassen, und so nur wenig von der von Oliveri und Denaro erhaltenen Formel: $C_{32}H_{44}O_{10}$ abweichen, stimmen damit die Christensen'schen Befunde ($C_{31}H_{42}O_9$) weniger befriedigend überein.

Da jener Autor beide Hölzer (von *Quassia amara L.* und *Picraena excelsa Linds.)* verarbeitet hat, und nicht speziell angibt, aus welchem derselben das analysierte Quassiin gewonnen war, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlosson, dafs es nicht aus *Quassia amara,* sondern aus *Picraena excelsa* erhalten worden war.

Obwohl die bisherigen Darstellungsmethoden, wie aus dem gegebenen Ueberblick ersichtlich ist, zur Isolierung leicht zersetzbarer organischer Körper nicht geeignet sind, und die Behandlung mit Basen unter gleichzeitiger Anwendung von Wärme die grofse Gefahr einer mehr oder minder tiefgreifenden Umwandlung in sich trägt, so habe ich doch, um mich in den Besitz von Vergleichsobjekten zu setzen, einen Teil meiner Rohdroge danach verarbeitet.

Von der Darstellung des Quassiins nach dem von Winckler und Wiggers vorgeschlagenen sehr zeitraubenden Verfahren habe ich indessen sehr bald Abstand genommen, da meine Versuche zu keinem befriedigenden Resultate führten. Durch das wiederholte Eindampfen der wässerigen Lösungen unter Luftzutritt war, trotz aller Vorsicht, eine fortschreitende Verharzung des Bitterstoffes nicht zu vermeiden und liefsen sich deswegen keine genügend reinen und krystallisierenden Produkte erhalten.

Die Christensen'sche, auch von Oliveri und Denaro benutzte, Darstellungsweise bietet, abgesehen von den vorher gerügten Übelständen, den bemerkenswerten Vortheil, in verhältnismäfsig kurzer Zeit zum Ziele zu führen und das Quasiin, wenn auch nicht immer sogleich krystallinisch, doch weniger stark verunreinigt zu liefern. — Demgemäfs wurden behufs Darstellung des Picraena-Quassiins 20 kg *Lignum Quassiae Jamaicense* portionsweise je dreimal mit Wasser ausgekocht, die vereinigten Auszüge nach der Filtration bis etwa zum Gewichte des in Arbeit genommenen Holzes eingedampft und unter Einhaltung der von Christensen erwähnten Vorsichtsmafsregeln mit Gerbsäure gefällt. Der in der Filterpresse gesammelte und von anhängender Flüssigkeit möglichst befreite Gerbsäureniederschlag wurde hierauf geteilt und:

A. eine Portion, mit frisch gefälltem, feuchtem Bleicarbonat vermischt, unter stetem Umrühren bei gelinder Wärme im Dampfbade eingetrocknet;

B. Eine zweite Portion in derselben Weise mit frisch gefälltem Bleihydroxyd behandelt, um durch diesen Parallelversuch die etwa verschiedene Wirkung der Base auf das zerlegte Quassiin-Tannat kennen zu lernen.

Die zu einem zarten Brei angeriebenen Gemische wurden sodann mit 95proz. Weingeist je dreimal am Rückflufskühler ausgekocht, der Weingeist bis auf einen kleinen Rest abdestilliert und letzterer in offener Krystallisierschale bei mäfsiger Temperatur verdunstet. Aus den harzigen, bräunlich gefärbten, intensiv bitteren Mutterlaugen schied sich das Quassiin allmählich in dichten, aus abgerundeten, dicken Tafeln bestehenden, gelblichen Drusen ab. Die Krystalle liefsen sich durch häufiges Umkrystallisieren aus einem heifsen Ätheralkoholgemisch und Entfärbung durch frisch geglühte Tierkohle in alkoholischer Lösung weiter reinigen. Sie wurden schliefslich nach fünf- bis sechsmaligem Umkrystallisieren aus einer, in der Siedehitze gesättigten Lösung von 42proz. Weingeist farblos und im analysenreinen Zustande erhalten.

Die Quassiinlösungen, vornehmlich die heifsen, zeigten sich gegen den Einflufs von Luft und Licht in hohem Grade empfindlich, so dafs nicht selten völlig farblose Lösungen beim Filtrieren eine ausgeprägte gelbe Färbung annahmen, welche sich auch den Krystallen mitteilte. — Ich bin diesem Übelstande später mit Erfolg dadurch begegnet, dafs

ich die Filtration in einer Kohlensäureatmosphäre vornahm und die Schwefelsäurevacua vor Licht thunlichst schützte.

Anfangs wurden in beiden Lösungen (A und B) nur die von Christensen beschriebenen rektangulären, meist zu vierstrahligen Sternen vereinigten Tafeln von F.-P. 205 beobachtet, an deren Stelle dann nach weiterem Umkrystallisieren lange, prismatische, vierseitige, schwer lösliche Lamellen traten.

Die der Bereitungsweise „A" entstammenden Prismen verloren bei 110° C. kein Krystallwasser und schmolzen konstant bei 208° bis 209° C.

Die Analysen der über Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannten Substanz ergaben folgendes Resultat:

I. 0,3270 g lieferten:

0,8083 g CO_2 = 67,40 Proz. C,
0,2150 g H_2O = 7,30 „ H.

II. 0,2007 g lieferten:

0,4997 g CO_2 = 67,8 Proz. C,
0,1355 g H_2O = 7,50 „ H.

III. 0,0960 g lieferten:

0,2368 g CO_2 = 67,26 Proz. C,
0,0645 g H_2O = 7,46 „ H.

IV. 0,1410 g lieferten:

0,3482 g CO_2 = 67,34 Proz. C,
0,0985 g H_2O = 7,76 „ H.

Gefunden im Mittel:	Berechnet für $C_{36}H_{48}O_{10}$:
C = 67,47 Proz.	C = 67,51 Proz.
H = 7,50 „	H = 7,50 „

Die Substanz hat nahezu dieselbe Zusammensetzung, wie das von Oliveri und Denaro aus dem Surinam-Quassiin hergestellte amorphe „Quassid" vom F.-P. 192° bis 194° C.

Gefunden:	Berechnet für $C_{32}H_{42}O_9$:
C = 67,41 Proz.	C = 67,37 Proz.
H = 7,51 „	H = 7,37 „

Die aus der Bereitungsweise „B" hervorgegangenen Krystalle, gleichfalls lange Prismen, besafsen konstant einen etwas höheren Schmelzpunkt: 212° bis 216° C., und ergaben bei der Verbrennung folgende Daten:

I. 0,2493 g lieferten:

0,5861 g CO_2 = 64,111 Proz. C,
0,1405 g H_2O = 6,261 „ H.

II. 0,1487 g lieferten:

0,3500 g CO_2 = 64,179 Proz. C,
0,0823 g H_2O = 6,149 „ H.

Gefunden im Mittel:	Berechnet für $C_{29}H_{34}O_{10}$:
C = 64,14 Proz.	C = 64,21 Proz.
H = 6,21 „	H = 6,27 „

Aller Wahrscheinlichkeit ist dieser Körper ein Zersetzungsprodukt des obigen, bei 208° bis 209° C. schmelzenden, und von ersterem durch ein Minus von $C_7H_{14} = (CH_2)_7$ unterschieden.

Die stärkere Base bewirkte somit (wahrscheinlich) einen Zerfall des Quassiinmoleküls, ohne zunächst die physikalischen Eigenschaften desselben auffallend zu beeinflussen. — Aufserdem hatte die Behandlung der Bitterstofflösungen mit Basen (Baryumcarbonat, Ätzbaryt), wie ich ausnahmslos beobachtete, das Auftreten von „Vanillingeruch“ zur Folge. Am intensivsten zeigte sich derselbe beim Schmelzen mit Alkali. Da hierbei Protokatechusäure gebildet wurde, so ist es wohl möglich, dafs nebenbei kleine Mengen des von jener derivierenden Vanillins entstehen.

Aus den Mutterlaugen beider Quassiine schieden sich nach längerem Stehen nun noch die früher erwähnten, dem Christensen'schen Quassiin ähnlichen, rektangulären Täfelchen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 205° bis 206° C. schmolzen. Bedauerlicherweise ging mir ein grofser Teil davon verloren, so dafs ich aus Mangel an Material nicht imstande war, die Identität mit dem von Christensen analysierten Quassiin festzustellen.

Jene erste harzige Mutterlauge lieferte direkt keine Krystalle mehr und trocknete schliefslich zu einem braunen, amorphen Firnis ein. Erst nach umständlicher Reinigung durch Ausziehen mit siedendem Benzol und Behandlung des Benzolrückstandes mit Chloroform, absolutem Alkohol, Ätheralkohol, Amylalkohol und Entfärben mit Tierkohle wurde auch hieraus noch ein krystallinisches Produkt gewonnen und hierdurch aus der Krystallmasse neben Quassiin ein in Alkohol etwas schwerer löslicher Bitterstoff isoliert. Derselbe krystallisierte anfangs in kleinen halbkugeligen Körnern, welche sich bei hinlänglicher Reinheit in schlanke, stielrunde, beiderseits zugespitzte, farblose Prismen vom F.-P. 231° bis

234° C. verwandelten. Die Unzuverlässigkeit der Darstellungsmethode und die wenigen analytischen Resultate gestatteten in das Verhältnis der von mir isolierten Bitterstoffe zu einander und zu den früher untersuchten vorläufig keinen Einblick. Immerhin aber wurden mir dadurch, wie ich später erkannte, wertvolle Beiträge zur richtigen Beurteilung der Quassiinfrage an die Hand gegeben. Ich werde weiter unten noch darauf zurückkommen.

Alle vier Substanzen schmeckten aufserordentlich bitter und zeigten dieselben chemischen Eigenschaften und das gleiche optische Verhalten (Drehung der Polarisationsebene nach rechts), wie das Christensen'sche Quassiin.

Auf eine bisher noch nirgends erörterte Eigenschaft jedoch möchte ich ganz besonders aufmerksam machen: „Die Reaktionsfähigkeit des Quassiins gegenüber den allgemeinen Alkaloidgruppenreagentien". Da ich auf Grund dieser Beobachtung das Quassiin für einen alkaloidischen Körper halten zu müssen glaubte, bildeten diese Reaktionen den Ausgangspunkt einer langen Kette von Versuchen, welche schliefslich die Entdeckung einer neben dem Quassiin vorhandenen Base herbeiführten.

So geben reine Quassiinlösungen reichliche Fällungen mit: Gerbsäure, Quecksilberjodidjodkalium, Jodjodkalium, Kaliumcadmiumjodid, Wismutjodidjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure, während die wässerigen Auszüge des Holzes auch mit Sublimat, Pikrinsäure, Gold- und Platinchlorid Niederschläge hervorriefen. (Die Platinchloridfällung wird in der ursprünglichen Lösung durch das Vorhandensein von Kalium- und Ammoniumsalzen verdeckt.)

Hiervon wird der Wismutjodidjodkaliumniederschlag nach kurzer Zeit krystallinisch und bildet kermesfarbene, mikroskopische, zu Drusen vereinigte, in Alkohol lösliche Prismen.

Die mitgeteilten Alkaloidreaktionen wollen mir um so bemerkenswerter erscheinen, als das Ergebnis sorgfältiger Prüfungen reinen Quassiins auf Stickstoff ein negatives war.

In Erwägung der Thatsache, dafs das von Winckler isolierte Quassiin alkaloidische Eigenschaften besafs, drängte sich mir die Vermutung auf, dafs das ursprüngliche Quassiin sehr wohl ein Alkaloid sein könne und die nach den wenig schonenden Darstellungsmethoden erhaltenen Substanzen nur Spaltungsprodukte desselben seien. Eine wesentliche Stütze erhielt diese Annahme dadurch, dafs das nach dem

Christensen'schen Verfahren isolierte Quassiin anfangs als ein Gemenge von Quassiin mit einem stickstoffhaltigen Körper erkannt wurde, der sich nur schwierig abtrennen liefs.

Dieses Gemisch lieferte nach Will-Varrentrapp verbrannt wägbare Mengen Platinsalmiak und nach der Dumas'schen Stickstoffbestimmung 0,6 Proz. Stickstoff. Um bei der letzteren Methode Irrtümern zu entgehen, wurde eine Stunde lang ein lebhafter Kohlensäurestrom im Verbrennungsrohr entwickelt und dann erst die Verbrennung selbst eingeleitet.

0,3634 g gaben 2,6 ccm feuchten Stickstoff = 0,84 Proz., woraus nach Abzug eines der Methode anhaftenden Fehlers von circa 0,2 Proz. = 0,6 Proz. Stickstoff zu entnehmen sind.

Da die gefundene Stickstoffmenge noch nicht ein Atom N für die Molekularformel des Quassins ausmacht, so konnte nur ein Gemenge einer stickstofffreien mit einer stickstoffhaltigen Substanz vorliegen. Für die Hauptaufgabe hielt ich es daher, ein Verfahren ausfindig zu machen, nach dem ich auf möglichst einfachem Wege in den Besitz reiner, unzersetzter Körper gelangen könnte.

Ein sich an die Prinzipien der Alkaloiddarstellung[1] anlehnendes Verfahren versprach von vornherein den meisten Erfolg, zumal im Chloroform eine geeignete Ausschüttelungsflüssigkeit gefunden wurde.

Ferner war es, um der Gefahr einer Verharzung des Bitterstoffes vorzubeugen, dringend geboten, die Behandlung desselben mit Wasser, wo nicht unumgänglich nötig, auszuschliefsen. Nach zahlreichen Versuchen schienen mir folgende Wege am geeignetsten:

I. Methode.

Die grobgepulverte Droge wurde mit 90proz. Weingeist dreimal bei 50° bis 60° C. extrahiert, die Auszüge nach dem Erkalten filtriert, der Alkohol bei möglichst niedriger Temperatur abgetrieben und der Rückstand zu einem dicklichen Extrakt im Dampfbade eingedunstet. Hierauf wurde letzteres nach und nach mit circa 92proz. Weingeist angerieben und die homogene Flüssigkeit so lange mit Weingeist von angegebener Stärke in kleinen Portionen versetzt, als noch eine Abscheidung erfolgte. Das rote Filtrat wurde mit dem vier- bis fünffachen Volumen Äther gefällt und diese Fällungen nach voraufgegangenem

[1] Encyklopädie der Pharmacie, Bd. II. O. Schneider: Alkaloiddarstellung.

Abdestillieren des Ätheralkohols bis auf ein geringes Residuum noch zweimal in gleicher Weise wiederholt, sodann nach der letzten Fällung der Äther gröfstenteils abdestilliert, der stark saure Destillationsrückstand mit gebrannter, zuvor mit Weingeist zu einem Brei angeriebener Magnesia vermischt und unter häufigem Umschütteln einige Stunden stehen gelassen. Schliefslich wurde das neutrale Filtrat mit Wasser bis zu starker Trübung versetzt, der Destillation unterworfen, der wässerige Rückstand in offener Schale unter zeitweiligem Zusatz von wenig Wasser, bei gelinder Wärme, vom Alkohol vollständig befreit, nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Harz getrennt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Vorstehender Gang bezweckte die gleichzeitige Gewinnung aller in Alkohol löslichen Bestandteile der Droge.

Diese Methode läfst sich, wie ich später einsah, bedeutend vereinfachen, sofern es sich nur um die Darstellung des Quassiins handelt. In diesem Falle genügt eine Extraktion bei einer Temperatur von 25° bis 30° C. und wird besser auch ein weniger starker Alkohol verwendet, um die Harze möglichst von der Lösung fern zu halten.

II. Methode.

Die grobgepulverte Droge wurde dreimal mit ca. 50- bis 60proz. Weingeist digeriert und die vereinigten Auszüge filtriert. Hierauf wurde die saure Lösung mit einer kleinen Menge gebrannter Magnesia behandelt, das Filtrat, wenn nötig, bis zur schwach sauren Reaktion mit Weinsäure versetzt, wiederum filtriert und der Alkohol bei möglichst niedriger Temperatur abgetrieben. Die rückständige, wässerige Lösung wurde sodann in der oben beschriebenen Weise vom Alkohol vollständig befreit, nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Harz getrennt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Einwirkung der Magnesia in alkoholischer Lösung erstreckt sich bei kurzer Dauer nur auf die Bindung der Pflanzensäuren.

Die ersten Chloroformschüttelungen ergaben dunkelgelbe, die späteren hellere Lösungen, bis dieselben nach sechsmaliger Wiederholung der Operation kaum noch gefärbt erschienen. Die vereinigten Ausschüttelungen wurden der Destillation unterworfen, hierbei der gröfste Teil des Chloroforms abdestilliert und der Rest freiwillig verdunstet. Der hierbei verbleibende bräunliche Syrup zeigte keine Spur von Krystallisation, er wurde daher behufs weiterer Reinigung mit einem Gemisch aus gleichen Teilen absolutem Alkohol und absolutem Äther aufgenommen, der Ver-

dunstungsrückstand dieses Auszuges in wenig absolutem Alkohol gelöst, diese Lösung mit dem mehrfachen Volumen absolutem Äther überschichtet und in einer flachen Krystallisierschale unter einer geräumigen, hermetisch schliefsenden Glasglocke sich selbst überlassen. Der Äther verdunstet auf diese Weise sehr langsam, so dafs, wenn die Lösung genügend rein ist, das Quassiin anfängt sich krystallinisch abzuscheiden. Die anfänglich nur vereinzelt auftretenden Krystalle werden durch wiederholtes Überschichten der Mutterlauge mit viel Äther rasch vermehrt und lassen sich dann durch Absaugen und Waschen mit alkoholhaltigem Äther von der hartnäckig anhaftenden, zähen Mutterlauge befreien.

Behufs weiterer Reinigung wurde der Krystallkuchen mehrfach aus einer möglichst kleinen Menge siedenden absoluten Alkohols umkrystallisiert.

In Rücksicht auf die grofse Empfindlichkeit der heifsen Quassiinlösungen mufste die Filtration auch hier (vgl. p. 154) in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen werden. Zur völligen Entfärbung der alkoholischen Lösung diente frisch geglühte Tierkohle.

Die vorstehenden Verfahren dürften Gewähr dafür bieten, dafs der hiermit isolierte krystallisierte Bitterstoff bereits in der Pflanze fertig gebildet vorhanden ist und nicht erst dem Einflufs von Agentien seine Entstehung verdankt.

Nach „Methode II“ habe ich *Lignum Picraenae excelsae* verarbeitet; nach der anderen dagegen *Lignum Quassiae amarae* und *Cortex Quassiae amarae*. Für die Untersuchung von *Cortex Picraenae excelsae* wurde ein abweichender, sich nur teilweise an obige Verfahren anschliefsender Weg eingeschlagen.

Um meinen vergleichenden Untersuchungen eine weitere sichere Grundlage zu geben, war es ferner erforderlich, auf die Wahl des Ausgangsmaterials besondere Sorgfalt zu verwenden. Das Holz von *Quassia amara* ist seit längerer Zeit im deutschen Handel kaum noch vorhanden und durch das von *Picraena excelsa* fast vollständig verdrängt worden.

Von dem ersteren wurde ein gröfseres Quantum (50 kg) in Amsterdam erworben und die Knüppel unter meinen Augen von der Firma R. H. Paulcke in Leipzig verarbeitet, während *Cortex Quassiae amarae* (10 kg), *Lignum Picraenae excelsae* (20 kg) und *Cortex Picraenae* (10 kg) gleich zerkleinert von Gehe & Co. aus Dresden bezogen wurden.

Zur Vermeidung von Verwechselungen habe ich in folgendem für die aus *Quassia amara* isolierten Bitterstoffe schlechthin die Kollektiv-

bezeichnung „Quassiin“ beibehalten, während die aus der *Picraena excelsa (Picrasma excelsa Planch.)* gewonnenen unter dem Namen „Picrasmin“ zusammengefafst worden sind.

Quassiin.

Die Ausbeute an Quassiin war sehr gering. Aus 41 kg rindenfreien Holzes, die mir 1,10 kg eines dicklichen Extraktes und bei der Ausschüttelung mit Chloroform 50,0 Rohbitterstoff lieferten, habe ich nur 6,0 g = 0,14 pro mille krystallinisches Material erhalten. Die verarbeitete Droge bestand aus höchstens 3 cm dicken Reisern und entstammte relativ jüngeren Pflanzenteilen. In älterem Holze scheint der Bitterstoff reichlicher aufgespeichert zu sein, da ich vorher bei Untersuchung eines mir aus dem Bestande der hiesigen pharmakognostischen Sammlung mitgeteilten, ca. 6 cm starken Knüppels eine Ausbeute von 0,2 pro mille zu konstatieren vermochte.

Die von mir erzielte Ausbeute an Quassiin dürfte weit hinter dem Durchschnitte zurückbleiben, jedoch ist wohl anzunehmen, dafs die Ausbeute an diesem Bitterstoffe bei völliger Ausnutzung des Rohmaterials und Anwendung von Vakuumapparaten erheblich gesteigert werden kann.

Die Quassiinkrystalle schossen anfangs in bedeutender Gröfse an und bildeten bergkrystallähnliche, domatisch abgestumpfte, dicke Prismen. Mit Zunahme der Reinheit verlor sich jedoch der einheitliche Charakter mehr und mehr, indem ein Konglomerat von Tafeln und Nadeln entstand, welches vier, durch Löslichkeit und Schmelzpunkt unterschiedene Bitterstoffe enthielt. Die Trennung derselben liefs sich nur unter fortlaufender Kontrolle mittels des Mikroskopes bewerkstelligen.

Von den sich zuerst abscheidenden tafelförmigen Prismen wurde die Mutterlauge beim Auftreten von Nadeln abgegossen und beide Teile für sich mehrmals in gleicher Weise durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol behandelt. Es resultierten hierdurch schliefslich vier, konstant bei 210 bis 211° C., 215 bis 217° C., 221 bis 226° C. und 239 bis 242° C. schmelzende Körper.

Die bei 210 bis 211° C. und 239 bis 242° C. schmelzenden Nadeln konnten aus Mangel an Material nicht weiter untersucht werden. Ersterer Körper wurde auch aus dem der Sammlung entnommenen Holze nach dem Christensen'schen Verfahren gewonnen und ist wohl das von Wiggers und Oliveri u. Denaro beobachtete Quassiin, mit dem es Schmelzpunkt und Krystallform teilt.

Der schwerer lösliche Anteil schied sich beim Umkrystallisieren in eine bei 215 bis 217° C. und eine bei 221 bis 226° C. schmelzende Substanz. Der Löslichkeitsunterschied beider Körper, von denen der letztere ein Gemisch von Tafeln und Nadeln bildete, ist nur gering und daher die Trennung nur unter beträchtlichem Materialverlust bis zu dem für die Analyse unerläßlichen Grade von Reinheit durchzuführen.

Die Verbrennungen der bei 110° C. getrockneten Substanz ergaben nachstehende Resultate:

A. Quassiin vom F.-P. 215 bis 217° C.

I. 0,1920 g lieferten:

0,4700 g CO_2 = 66,57 Proz. C,
0,1353 g H_2O = 7,83 „ H.

II. 0,1617 g lieferten:

0,3977 g CO_2 = 67,07 Proz. C,
0,1110 g H_2O = 7,62 „ H.

III. 0,1785 g lieferten:

0,4380 g CO_2 = 66,92 Proz. C,
0,1220 g H_2O = 7,59 „ H.

Gefunden im Mittel:	Berechnet für $C_{35}H_{46}O_{10}$:
C = 66,91 Proz.	C = 67,08 Proz.
H = 7,67 „	H = 7,34 „

B. Quassiin vom F.-P. 221 bis 226° C.

I. 0,2210 g lieferten:

0,5480 g CO_2 = 67,61 Proz. C,
0,1565 g H_2O = 7,86 „ H.

II. 0,1785 g lieferten:

0,4440 g CO_2 = 67,83 Proz. C,
0,1293 g H_2O = 8,04 „ H.

Gefunden im Mittel:	Berechnet für $C_{37}H_{50}O_{10}$:
C = 67,72 Proz.	C = 67,88 Proz.
H = 7,95 „	H = 7,64 „

Alle vier Quassiine sind stickstofffrei.

Von der Beschreibung des Geschmackes, der physikalischen und chemischen Eigenschaften kann ich absehen, da dieselben nichts abweichendes von dem auf Seite 156 Mitgeteilten zeigten. Andeuten

möchte ich nur, dafs die von Oliveri und Denaro erwähnten Reaktionen mit Fehling'scher Lösung nicht eintraten. Die Wismutjodidjodkaliumniederschläge sind bei allen vier Quassiinen krystallinisch und bestehen aus kermesfarbenen, mikroskopischen, in Alkohol löslichen Prismen.

Vergleicht man die Resultate meiner Analysen mit den von Wiggers gefundenen Werten, so ergibt sich, dafs die analysierten Körper von einander verschieden sind, dafs jedoch zwischen denselben eine, schon durch die Formel ausgedrückte, Beziehung obwaltet:

1. Quassiin Wiggers = $C_{32}H_{40}O_{10}$,
2. „ Massute = $C_{35}H_{46}O_{10} = C_{32}H_{40}O_{10}(CH_2)_3$,
3. „ Massute = $C_{37}H_{50}O_{10} = C_{32}H_{40}O_{10}(CH_2)_5$.

Diese Gesetzmäfsigkeit kann keine zufällige sein, da sie mit dem Steigen des Schmelzpunktes Hand in Hand geht und mir in analoger Weise auch bei den Pikrasminen begegnete.

Die Bearbeitung der Rinde von *Quassia amara*, deren Beschreibung hier Platz finden mag, erfolgte sowohl nach der von Christensen vorgeschlagenen Methode, als auch nach dem von mir unter Methode I, p. 157 angegebenen Verfahren. Ich habe hierzu 10, bezw. 7,5 kg Rohdroge verwendet. Das Ergebnis beider Untersuchungen entsprach keineswegs der darauf verwendeten Mühe. Die Rinde ist aufserordentlich reich an fettartigen und harzigen Substanzen, deren Entfernung aus den Lösungen mit nicht geringen Schwierigkeiten verknüpft ist. Ein grofser Teil dieser Bestandteile wird zwar schon beim Eindampfen des Dekoktes als dicker Brei abgeschieden, jedoch bleibt noch eine erhebliche Menge in Lösung, die als Verunreinigung in den Gerbsäure-Niederschlag übergeht. Die spirituösen Auszüge des Bleitannats hinterliefsen daher beim Abdunsten eine braune, empyreumatisch riechende, schmierige Masse, für welche sich die früher mit Erfolg angewandten Reinigungsverfahren als nutzlos erwiesen. Durch Behandeln mit stark verdünntem Weingeist, Eindunsten der spirituösen Lösung, Ausziehen des Rückstandes mit Chloroform, Überführen des Chloroformrückstandes in siedendes Wasser, Fixierung des Bitterstoffes durch frischgeglühte Tierkohle und Auskochen der letzteren mit Alkohol erhielt ich jedoch schliefslich krystallinisches Quassiin.

Dasselbe krystallisierte zunächst in zu Dendriten aglomerierten langen Prismen, später in dicken unregelmäfsigen Tafeln, welche nach

hinlänglicher Reinigung farblos erschienen und bei 215° C schmolzen. Die Ausbeute betrug ungefähr 2 dg.

Die aus dem Spiritusextrakt nach meiner eigenen Darstellungsweise schliefslich gewonnenen alkoholischen Lösungen liefsen in Bezug auf Reinheit ebenfalls viel zu wünschen übrig und mufsten daher zunächst einer Behandlung mit heifsem Benzol unterworfen werden, ehe durch Schichten mit Äther Krystalle erzielt wurden. Obschon ich die verschiedenen, zur Reinigung der Quassiinlösungen eingeschlagenen Wege ausführlich wiedergegeben habe, mufs ich doch bekennen, dafs für Quassiinlösungen die Krystallisationsbedingungen so mannigfaltige sind, dafs sich keine für alle Fälle giltigen Regeln aufstellen lassen.

Die Ausbeute belief sich auch hier nur auf wenige Decigramm. Es dürfte dies eine Bestätigung der bereits ausgesprochenen Ansicht sein, dafs der krystallisierte Bitterstoff in jüngeren Pflanzenteilen, zu denen man immerhin die Rinde rechnen darf, in geringerer Menge vorhanden ist als in den älteren. Hierdurch wird auch die in mehreren pharmaceutischen Lehrbüchern sich findende Notiz hinfällig, dafs die Rinden durch gröfseren Reichtum an Quassiin ausgezeichnet seien.

Die beiden Rindenquassiine erwiesen sich in ihrem Verhalten als identisch. Der Schmelzpunkt derselben, 215 bis 223° C, deutet jedoch im Verein mit der unter dem Mikroskop beobachteten Krystallform darauf hin, dafs diese Quassiine nur als ein Gemisch der aus dem Holz isolierten, bei 215 bis 217° C und 221 bis 226° C schmelzenden Bitterstoffe zu betrachten sind.

Picrasmin.

Der Bitterstoff der *Picrasma excelsa* wurde zuerst vom Apotheker Belanger aus Martinique 1878 in Paris ausgestellt.[1]

Das von mir nach „Methode II“ (p. 158) aus einer kleinen Portion Jamaika-Holz isolierte Picrasmin schmolz bei 206 bis 208° C und war ein Gemisch eines bei 204° C und eines bei 209 bis 212° C schmelzenden Körpers. Eine mir von der Firma „Gehe & Co.“ in Dresden in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellte gröfsere Menge krystallinischen Materials zeigte ganz dieselben Eigenschaften. Die Bereitungsart des letzteren ist mir nicht bekannt, doch wurde mir mitgeteilt, dafs der Bitterstoff gleichfalls aus der Chloroformausschüttelung nach einem rationellen Verfahren dargestellt wird.

[1] Flückiger: Pharmakognosie 1883, p. 464.

Aus der heifsen, ziemlich konzentrierten alkoholischen Lösung dieses Picrasmins scheiden sich beim Erkalten grofse, glashelle, reguläre, dreiseitge Prismen aus, während aus der rechtzeitig getrennten Mutterlauge allmählich zarte, flache, zu umfangreichen Polstern vereinigte mikroskopische Nadeln auskrystallisierten. Der Unterschied in der Löslichkeit und Krystallisationsfähigkeit beider Picrasmine war ein so beträchtlicher, dafs die Trennung verhältnismäfsig leicht von statten ging und die resultierenden Körper daher bald einen durchaus einheitlichen Charakter zeigten.

Die in farblosen Nadeln nur langsam und schwierig krystallisierende Substanz zeigte konstant den Schmelzpunkt 204° C, wogegen die Prismen bei 209 bis 212° C schmolzen.[1]

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften beider Picrasmine deckten sich vollständig mit den auf Seite 154 geschilderten. Beide Picrasmine verloren bei 110° C. kein Krystallwasser. Die Verbrennung wurde im Sauerstoffstrome ausgeführt. Die Analysen ergaben folgende Daten:

A. Picrasmin vom F.-P. 204° C.

I. 0,1940 g lieferten:

0,4770 g CO_2 = 67,05 Proz. C,
0,1285 „ H_2O = 7,35 „ H.

II. 0,1775 g lieferten:

0,4355 g CO_2 = 66,90 Proz. C,
0,1155 „ H_2O = 7,23 „ H.

III. 0,3407 g lieferten:

0,8385 g CO_2 = 67,11 Proz. C,
0,2255 „ H_2O = 7,35 „ H.

Gefunden im Mittel:	Berechnet für $C_{35}H_{46}O_{10}$:
C = 67,02 Proz.	C = 67,09 Proz.
H = 7,31 „	H = 7,33 „

In hiesiger Sammlung befand sich eine kleine Menge eines s. Z. von E. Merck, Darmstadt, bezogenen Präparates, welches, wie ich durch Erkundigungen feststellte, ebenfalls von *Picraena excelsa* herstammte. Auch dieses Picrasmin schmolz nach mehrfachem Umkrystallisieren, wie

[1] Beiläufig sei erwähnt, dafs sowohl die Quassiine, wie auch die Picrasmine in der Kapillare zu kaum gefärbten Flüssigkeiten schmelzen, die beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren.

das obige, bei 204° C. Auch die analytischen Daten ergeben die völlige Übereinstimmung mit dem vorstehenden.

0,1775 g lieferten:

0,4360 g CO_2 = 66,98 Proz. C,
0,1207 „ H_2O = 7,55 „ H.

B. Picrasmin vom F.-P. 209 bis 212° C.

0,1537 g lieferten:

0,3795 g CO_2 = 67,33 Proz. C,
0,1025 „ H_2O = 7,40 „ H.

In letzterem Falle hielt ich eine Analyse für ausreichend, da aus derselben die Identität dieses Körpers mit dem von mir aus dem Tannat gewonnenen (F.-P. 209, p. 154) hervorgeht.

F.-P. 209° bis 212° C.	F.-P. 209° C. (Mittel) Tannat(u.	Berechnet für $C_{36}H_{48}O_{10}$:
C = 67,33 Proz.	C = 67,47 Proz.	C = 67,51 Proz.
H = 7,40 „	H = 7,50 „	H = 7,50 „

Stellt man die Picrasmin-Formeln zusammen, so ergibt sich auch hier, wie bei den Quassiinen, dafs die Verschiedenheit in der Zusammensetzung durch Zuwachs von CH_2 bedingt wird, und zwar unter gleichzeitigem Steigen des Schmelzpunktes. In Berücksichtigung dieser Thatsache sowie der grofsen Ähnlichkeit aller dargestellten Quassiine und Picrasmine in Bezug auf ihr physiologisches, physikalisches und chemisches Verhalten erscheint die Vermutung berechtigt, dafs wir es in den Bitterstoffen fraglicher Simarubeen mit einer Reihe homologer Körper zu thun haben. — Es ist jedoch wahrscheinlich, dafs die Quassiine und Picrasmine gesonderten Reihen angehören. Die Ermittelung der Beziehungen derselben zu einander mufs jedoch späteren Untersuchungen überlassen bleiben. Vorläufig zeigen allerdings diese Reihen noch grofse Lücken, da die einzelnen Glieder nicht alle gleichzeitig in einer, zur näheren Prüfung ausreichenden Menge in der Droge auftreten. Ich glaube jedoch annehmen zu dürfen, dafs mehrere der von mir nur durch den Schmelzpunkt konstatierten Quassiine bezw. Picrasmine in jene Lücken hinein gehören, ebenso, wie ich auch nach meinen Beobachtungen den höher schmelzenden Körpern einen gröfseren Gehalt an CH_2-Gruppen zusprechen möchte.

Ich habe nachfolgend die bisher isolierten Bitterstoffe, nach dem Kohlenstoff-Gehalt geordnet, zusammengestellt, deren Formeln Vergleichs halber nach Oliveri's Vorgang auf 10 Atome Sauerstoff berechnet wurden.

Quassiin:

1.	Wiggers	$C_{32}H_{40}O_{10}$ | F.-P. 210 bis 211° C.
2.	Oliveri und Denaro	$C_{32}H_{40}(H_4)O_{10}$ |
3.	Massute	$C_{32}H_{40}O_{10}(CH_2)_3$ F.-P. 215 bis 217° C.
4.	„	$C_{32}H_{40}O_{10}(CH_2)_5$ F.-P. 221 bis 226° C.
5.	„	F.-P. 239 bis 242° C.

Picrasmin:

1.	Massute	$C_{29}H_{34}O_{10}$ (Spaltungsprodukt) F.-P. 212 bis 216° C.
2.	„	$C_{29}H_{34}O_{10}(CH_2)_6$ F.-P. 204° C.
3.	„	$C_{29}H_{34}O_{10}(CH_2)_7$ F.-P. 209 bis 212° C.
4.	„	F.-P. 231 bis 234° C.
5.	„	F.-P. 239 bis 247° C. (Rinden-Picrasmin).

Der von Christensen isolierte Bitterstoff: $C_{31}H_{42}O_9 = C_{35}H_{46}O_{10}$, F.-P. 205° C., entspricht in seiner Zusammensetzung meinem Quassiin vom F.-P. 215 bis 217° C., während der von ihm angeführte F.-P. 205° C. auf ein von mir dargestelltes Picrasmin hinweist. Aus der Rinde von *Picraena excelsa* wurde ein bei 239 bis 247° C. schmelzendes Gemisch von Picrasminen erhalten (über Darstellungsweise vergl. p. 171). Dasselbe verhielt sich wie die übrigen Picrasmine, gab jedoch keine deutlichen Alkaloidreaktionen.

Wenn auch nach den oben mitgeteilten Analysen die Unterschiede in der prozentischen Zusammensetzung der aus *Quassia amara* und *Picraena* erhaltenen Bitterstoffe nicht sehr bedeutende sind, so glaube ich doch nach der konstanten Verschiedenheit ihrer Schmelzpunkte sie nicht für identisch ansehen zu dürfen. Jedenfalls erschien eine weitere, auf die Darstellung von Verbindungen, bezw. von Spaltungsprodukten dieser Bitterstoffe gerichtete Untersuchung wünschenswert.

1. Einwirkung von Schwefelsäure.

Ein Versuch, durch Einwirkung von 3proz. gereinigter Schwefelsäure nach Christensen's Vorschrift, die übrigens über Mengenverhältnisse des Reaktionsmittels nichts näheres angibt, jenen bei 237° C. schmelzenden Körper zu gewinnen (conf. p. 150), führte zu keinem befriedigenden Resultate. Die verwendeten 2,0 g Picrasmin (F.-P. 204° C.)

waren nach zehnstündiger Behandlung mit 200,0 g 3proz. Säure im Wasserbade fast gänzlich verharzt. Beim Verdünnen mit Wasser fiel nichts aus. Durch Ausschütteln mit Chloroform und durch wiederholte Reinigung mit absolutem Alkohol konnte nur eine sehr geringe Menge einer bei 219 bis 221° C. schmelzenden Substanz erhalten werden. Letztere krystallisierte in schlanken vierseitigen Prismen und gab keine Alkaloidreaktionen mehr. Die Löslichkeit entsprach dem des Picrasmins. Eine Abspaltung von Zucker wurde nicht beobachtet.

2. Einwirkung von Phenylhydracin.

Durch Behandlung von 2,0 g Picrasmin (F.-P. 204° C.) mit 4,0 g salzsaurem Phenylhydracin, 6,0 g essigsaurem Natron, 40,0 g Wasser und Zusatz einer zur Lösung des Picrasmins notwendigen Menge Alkohols[1] wurde auch nach längerer Einwirkung im Wasserbade kein Reaktionsprodukt erzielt. Beim Einengen der Lösung krystallisierte unverändertes Picrasmin (F.-P. 204° C.) wieder aus.

3. Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure.

Durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure wird eine der Quassiinsäure analoge Picrasminsäure gebildet.

Nach den Angaben von Oliveri und Denaro wurden 5,0 g Picrasmin (F.-P. 204° C.) im geschlossenen Rohr mit 80 ccm rauchender, zur Hälfte mit Wasser verdünnter Chlorwasserstoffsäure eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt, die dunkelgelbe Lösung vom ausgeschiedenen Harz abfiltriert, etwas konzentriert und mit kleinen Portionen Wasser versetzt. Die ausfallende Picrasminsäure wurde auf einem Filter gesammelt, mit kleinen Mengen Wasser und stark verdünntem Alkohol gewaschen und mehrfach aus siedendem absoluten Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug 1,4 g.

Die Picrasminsäure bildet in reinem Zustande atlasglänzende, lange, zarte, domatisch abgestumpfte Prismen, welche unter Wasserverlust bei 230° bis 231° C. schmelzen. Sie ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich dagegen in siedendem, aus dem sie sich beim Erkalten krystallinisch wieder abscheidet. In Wasser ist sie schwer löslich. Die wässerige Lösung reagiert schwach sauer, neutralisiert kohlensaure Alkalien, reduziert ammoniakalische Silberlösung und wird durch Bleiessig weifs

[1] Emil Fischer, Berl. Ber. XVII, 1884, p. 572 ff.

gefällt. Die lufttrockene, kurze Zeit über Schwefelsäure gestandene Substanz wurde bis zum konstanten Gewicht bei 120° C. getrocknet.

0,5378 g verloren 0,0675 g Krystallwasser = 12,56 Proz. Jedenfalls war bereits über Schwefelsäure ein Verlust an Krystallwasser eingetreten, so dafs die gefundene Menge etwas zu niedrig ist.

Die Elementaranalyse durch Verbrennung im Sauerstoffstrome mit vorgelegtem Kupferoxyd ergab folgende Resultate:

Es lieferten:

I. 0,2293 g Substanz:

0,5560 g CO_2 = 66,12 Proz. C,
0,1475 „ H_2O = 7,10 „ H.

II. 0,2204 g Substanz:

0,5335 g CO_2 = 66,00 Proz. C,
0,1400 „ H_2O = 7,05 „ H.

Die aus dem Mittel berechnete Formel $C_{33}H_{42}O_{10} + 5H_2O$

verlangt:		Gefunden als Mittel:	
C	= 66,22 Proz.	C	= 66,06 Proz.
H	= 7,02 „	H	= 7,07 „
H_2O	= 13,10 „	H_2O	= 12,56 „

Die als Säure charakterisierte Verbindung unterscheidet sich vom Picrasmin durch ein Minus von C_2H_4.

Picrasmin = $C_{35}H_{46}O_{10}$
Picrasminsäure = $C_{33}H_{42}O_{10}$
Differenz = C_2H_4

Zur Bestimmung der Basizität und Molekulargröfse wurde das Baryumsalz dargestellt und analysiert. Letzteres wurde erhalten durch Eintragen von Picrasminsäure in ein heifses Gemisch von Baryumcarbonat und Wasser. Der Eintritt der Reaktion wird durch Gelbfärbung der Lösung, das Ende derselben dadurch gekennzeichnet, dafs eine abfiltrierte Probe beim Erkalten klar bleibt.

Das Baryumsalz der Picrasminsäure bildet eine goldgelbe, krystallinische Masse, die leicht löslich in warmem Wasser, weniger leicht löslich in siedendem Alkohol ist; aus letzterem krystallisiert es in dicken gelben Prismen. Aus der wässerigen Lösung wird auf Zusatz von Säuren die Picrasminsäure unverändert in Krystallen ausgeschieden. Das Baryum wurde als kohlensaurer Baryt zur Wägung gebracht.

0,1333 g picrasminsaurer Baryt lieferten 0,0367 g $BaCO_3$ = 18,709 Proz. Ba.

Es ist oben erwähnt worden, dafs Oliveri und Denaro aus dem Quassiin eine zweibasische Säure erhalten haben. Der Bildungsprozefs der Picrasminsäure verläuft in analoger Weise (conf. p. 151), nach folgender Gleichung:

$$C_{31}H_{40}O_6 \begin{matrix} COOCH_3 \\ COOCH_3 \end{matrix} + 2HCl = C_{31}H_{40}O_6 \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + 2CH_3Cl.$$

Auch die Picrasminsäure ist, wie aus dem Barymsalz derselben erhellt, eine zweibasische. Die Formel der zweibasischen Säure

verlangt:	Gefunden:
Ba = 18,69 Proz.	Ba = 18,70 Proz.

Ungeachtet der befriedigenden analytischen Ergebnisse wurde zur Begründung der in obiger Gleichung ausgesprochenen Annahme, dafs bei der Entstehung von Picrasminsäure die gleichzeitige Abspaltung von Methyl stattfindet, noch eine Methoxylbestimmung von dem als Ausgangsmaterial benutzten Pikrasmin (F.-P. 204° C.) vorgenommen. Die Ausführung geschah nach dem von Zeisel[1]) angegebenen Verfahren durch Behandlung des Picrasmins mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Kohlensäurestrom und Bestimmung des übergehenden Jodmethyls als Jodsilber.

Angewendete Substanz:	Gefundene Menge AgJ:
0,2975 g	0,3517 g

woraus auf das Vorhandensein von drei Methoxylgruppen im Picrasmin

Berechnet:	Gefunden:
0,3352 AgJ	0,3517 AgJ

geschlossen werden kann, von denen bei der Behandlung mit Salzsäure nur zwei in Carboxyle verwandelt werden.

Ganz besonders möchte ich hier auf die Verschiedenheit der prozentischen Zusammensetzung der Quassiinsäure von Oliveri und Denaro und der von mir erhaltenen Picrasminsäure hinweisen,

$O_{30}H_{38}O_{10}$ — $C_{33}H_{42}O_{10} + 5H_2O$

Quassiinsäure, Picrasminsäure,

welche gleichfalls auf eine Verschiedenheit des entsprechenden Quassiins und Picrasmins hindeutet.

---

[1] Sitzungsber. d. Wiener Akademie XCII Bd. 1, 1885, p. 986 bis 996.

Beim Glühen des Picrasmins mit Natronkalk, bei unvollkommener Verbrennung über Kupferoxyd, bei trockener Destillation des aus Picrasmin entstandenen Harzes, sowie endlich auch bei Reduktion des letzteren mit Zinkstaub wurde stets ein Gemisch hochsiedender, stark fluorescierender Kohlenwasserstoffe erhalten. In Anbetracht, dafs die gleichen Erscheinungen auch bei analogen Produkten aus *Quassia amara L.* beobachtet wurden und von Oliveri und Denaro im Quassiin die Existenz eines Anthracenkerns mit ziemlicher Sicherheit erkannt worden ist, liegt die Vermutung nahe, dafs auch jene fluorescierenden Kohlenwasserstoffe der Anthracenreihe angehören und die Konstitution des Picrasmins von der des Quassiins nicht wesentlich verschieden ist.

Die angeführten, erst nach tiefgreifender Zersetzung des Bitterstoffes auftretenden Kohlenwasserstoffe sind nicht die einzigen fluorescierenden Körper, die ich bei meinen Untersuchungen beobachtete. Es kommen vielmehr auch in der Droge selbst bereits fertig gebildete Verbindungen vor, welche eine lebhafte Fluorescenz der wässerigen und spirituösen Auszüge hervorrufen. Die eine dieser Substanzen wurde nach vielen vergeblichen Versuchen ganz unerwartet aus dem der Sammlung entstammenden Holze von *Quassia amara* krystallisiert erhalten. Als ich nämlich den fluorescierenden, alkoholischen Auszug des mit Bleicarbonat zerlegten Quassiintannates nach dem Eindunsten behufs weiterer Reinigung mit Benzol auskochte, blieb ein aus 95proz. Alkohol in gelblichen, keulenförmigen, gegliederten Prismen krystallisierender Körper zurück. Diese Krystalle waren so gut wie unlöslich in Chloroform und Äther, schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht löslich aber unter prachtvoller, ultramarinblauer Fluorescenz in saurem Alkohol. Ich halte diesen Körper, welcher weniger bitter als Quassiin und Picrasmin schmeckt, mit allen Alkaloidgruppenreagentien Niederschläge gibt und stickstoffhaltig ist, für ein Alkaloid, und zwar für identisch mit dem schon besprochenen stickstoffhaltigen Begleiter des Bitterstoffes. Meine Versuche, diesen alkaloidischen Körper durch Ausschütteln aus den geeignet vorbereiteten, alkalisierten, ursprünglichen Auszügen der Hölzer zu gewinnen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Die geringen, in die Ausschüttelungsmedien übergehenden Mengen dieses Alkaloids liefsen sich nicht von dem mit anwesenden Bitterstoffe trennen.

Bei Verarbeitung der Rinde von *Picraena excelsa*, in der diese fluorescierende Base relativ am reichlichsten vorhanden ist, habe ich nochmals auf dieselbe Rücksicht genommen und die in Wasser löslichen Anteile

des spirituösen Extraktes mit Platinchlorid gefällt. Die erzielten Resultate sind indessen noch zu unsicher, um bereits hier mitgeteilt zu werden.

Zur Darstellung des Rinden-Picrasmins wurde das Filtrat der Platinfällung mit Chlorkalium eingedampft, die Salzmasse mit absolutem Alkohol erschöpft, der Verdunstungsrückstand des alkoholischen Auszuges in heifses Wasser übergeführt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung lieferte, in bekannter Weise mit Ätheralkohol, Benzol u. s. w. gereinigt, ein in kleinen regulären, tafelförmigen Prismen krystallisierendes Picrasmin, welches durch den zwischen 239 bis 247° C. liegenden Schmelzpunkt ebenso wie das Picrasmin des Holzes als ein Gemisch mehrerer Bitterstoffe gekennzeichnet ist. Dieses hochschmelzende Picrasmin krystallisierte nur äufserst schwierig. Ein gleiches Gemisch wurde durch Behandlung des spirituösen Rinden-Extraktes nach der auf Seite 157 dargelegten Methode I erhalten. Die Ausbeute an krystallinischem Bitterstoff war auch hier, wie bei *Cortex Quassiae amarae*, sehr gering und betrug nur wenige Decigramme.

Mitteilungen aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.

1. Die Oxyde des Bleies.

Von Dr. Georg Kassner.

(Eingegangen den 27. II. 1890.)

Die Vermehrung unserer Kenntnisse, welche die Sauerstoffverbindungen des Bleies in den letzten Jahren erfahren haben, läfst es als eine nicht undankbare Aufgabe erscheinen, die bisher bekannt gewordenen Thatsachen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zusammenzufassen. Bekanntlich gibt es zwei Modifikationen des Bleioxyds von derselben empirischen Formel PbO, das gelbe, gewöhnlich als Silberglätte bezeichnet, und das rote, die Goldglätte. Beim langsamen Erstarren des geschmolzenen Bleioxyds entsteht vorwiegend die rote, beim raschen Erkalten lediglich die gelbe Modifikation.

Das Auftreten einer so einfachen Verbindung in zwei Farben hatte schon längst die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen, jedoch

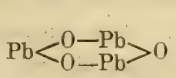
gelang es erst Geuther in seiner interessanten Arbeit „Über das gelbe und das rote Bleioxyd“[1] die Ursache dieser Verschiedenheiten aufzufinden. Nach Geuther können beide Arten Bleioxyd sowohl auf trockenem wie auch auf nassem Wege gewonnen werden.

Diese beiden Modifikationen des Bleioxyds zeigen aufser der verschiedenen Farbe noch andere wichtige Unterschiede. So fand Geuther das spez. Gewicht des gelben Oxyds bei 15° als 9,29, das des roten als 8,74 bei 14°. Ferner löst sich das gelbe Bleioxyd leichter in Essigsäure und Natronlauge als das rote. Beim Erhitzen auf 280 bis 300° nimmt das erstere mehr Sauerstoff auf als das rote Bleioxyd, da bei letzterem, der in Essigsäure unlösliche Anteil, Bleisuperoxyd, eine geringere Menge beträgt.

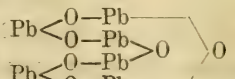
Der wichtigste Unterschied beider Präparate besteht aber in der verschiedenen Krystallform. Nach Mitscherlich, Rammelsberg und Nordenskiold gehören die Krystalle des gelben Bleioxyds dem rhombischen System an, während das rote nach den Untersuchungen von Lüdecke, welche auf Veranlassung von Geuther ausgeführt wurden, in Formen des tetragonalen Systems krystallisiert. Das Bleioxyd ist demnach dimorph.

Aufserdem wäre noch zu erwähnen, dafs gelbes Bleioxyd durch anhaltendes Reiben im Achatmörser in rotes übergeht, während das letztere eine Umwandlung in gelbes nur dann erfährt, wenn es, wie schon erwähnt, bis nahe zum Schmelzpunkt erhitzt wird.

Nach Fesstellung dieser Thatsachen trat Geuther an die Beantwortung der Frage heran, ob den Unterschieden in den Eigenschaften dieser beiden Oxyde auch eine verschiedene Gröfse und Struktur ihrer Moleküle entspricht. Bei den bezüglichen Versuchen gelangte Geuther mit Recht zu der Annahme, dafs die Verschiedenheit der beiden Bleioxyde, unter Berücksichtigung ihrer Bildungsweisen, nur auf die verschiedene Molekulargröfse derselben zurückzuführen ist. Namentlich erschien der Schlufs gerechtfertigt, dafs die Ursache der Dimorphie des Bleioxyds nur in der Polymerie desselben zu suchen sei. Geuther erteilt daher den beiden Bleioxyden die Formeln:



Gelbes Bleioxyd.



Rotes Bleioxyd.

[1] Liebig's Annalen Bd. 219, p. 56 bis 71, 1883.

Vergleicht man mit diesen Formeln das Verhalten des Bleioxyds, so erscheint es erklärlich, warum z. B. die rote Modifikation des Bleioxyds beim Erhitzen bis nahe zum Schmelzen in die gelbe übergeht, da ja bekannt ist, dafs mit steigender Temperatur die Moleküle chemischer Verbindungen sich in einfachere spalten.

Neben dem Bleioxyd ist das Bleisuperoxyd die wichtigste Sauerstoffverbindung des Bleies, da sich alle übrigen Bleiverbindungen von diesem oder von dem Bleioxyd ableiten lassen.

Geuther[1] zeigte, dafs eine Lösung von Bleioxyd in schmelzendem Kalihydrat sehr begierig Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und dadurch eine Verbindung von der Formel PbO_3K_2 entsteht, während bereits Fremy[2] eine solche mit drei Molekülen Wasser ($PbO_3K_2 + 3H_2O$) hergestellt hatte, indem er Bleisuperoxyd in mit wenig Wasser versetztem Kalihydrat auflöste und die Masse über Schwefelsäure krystallisieren liefs. Die Verbindungen sind dadurch von Interesse, dafs sie schon beim Kochen mit Wasser wieder in Bleisuperoxyd und Kalilauge zerfallen. Man kann deshalb auch das Bleisuperoxyd als das Anhydrid einer Bleisäure H_2PbO_3 betrachten, als deren Kaliumsalze die von Geuther und Fremy dargestellten Verbindungen K_2PbO_3 bezw. $K_2PbO_3 + 3H_2O$ anzusprechen sind; letztere Verbindungen werden daher auch bereits als Salze der Bleisäure, Plumbate, in der Litteratur bezeichnet.

Man wird jedoch bei der Annahme dieser einen Bleisäure, H_2PbO_3, nicht stehen bleiben können, da man schon längst vermutete, dafs die Mennige nicht blofs als eine Aneinanderlagerung von Bleioxyd und Sauerstoff zu betrachten ist, sondern vielmehr als das Salz einer Bleisäure. Diese Ansicht fand eine Unterstützung darin, dafs Mennige beim Übergiefsen mit Salpetersäure einen braunen Körper liefert, welcher identisch ist mit dem auf anderem Wege entstehenden Bleisuperoxyde. Da man nun allgemein der Mennige die Formel Pb_3O_4 zuschreibt, so kann dieser Körper wohl als das Bleisalz einer hypothetischen Orthobleisäure: H_4PbO_4, aufgefafst werden. Dieser Ansicht steht jedoch entgegen, dafs man aus einer Lösung von Mennige in konzentriertester Essigsäure, wenn man dieselbe in eine grofse Menge ammoniakalisches Wasser einträufelt, Bleisesquioxyd (Pb_2O_3) erhalten kann. Es entstand infolgedessen auch die Ansicht, dafs die Mennige als eine Verbindung

[1] Annalen der Chemie, Band 219, S. 68.
[2] Ann. chim. phys. [3] 12, 490.

von Bleisesquioxyd mit Bleioxyd ($Pb_2O_3 . PbO$) zu betrachten sei, welche in derselben Weise durch stärkere Säuren zerlegt wird, als sei sie eine Verbindung von Bleisuperoxyd mit Bleioxyd. Andererseits kann man nur in seltenen Fällen die Mennige als einen Körper von der Formel Pb_3O_4 betrachten, da nach den Untersuchungen Mulder's[1] die meisten Mennigsorten des Handels nach der Formel Pb_4O_5 zusammengesetzt sind. Diese Zusammensetzung hatten auch die roten Krystalle, welche zufällig in einem Mennige-Brennofen entstanden waren und von Houton-Labillardière[2] analysiert wurden. Auch Jacquelain[3] fand den Gehalt an überschüssigem Sauerstoff in acht verschiedenen Sorten Mennige sehr schwankend, und zwar von 1,166 bis 2,67 Proz. Man nimmt daher an, dafs aufser den genannten Blei-Sauerstoffverbindungen (Pb_2O_3 und Pb_3O_4), noch andere in der Mennige vorkommen, besonders da bei den Untersuchungen Jacquelain's auch auf eine Verunreinigung der Mennige durch freies Bleioxyd sowie durch kohlensaures Blei Rücksicht genommen war. Ein Gehalt an überschüssigem Sauerstoff unter 1,76 Proz. entspricht Verbindungen, welche oxydreicher sind als der Körper Pb_4O_5.

Neuerdings kommt auch Julius Loewe (Dingler's polytechn. Journ. Bd. 271, 472, p. 116) zu demselben Schlusse wie Mulder. Als er die Mennige mit einer 10- bis 12proz. Lösung von salpetersaurem Blei längere Zeit in der Wärme digerierte, gelang es ihm, das noch beigemischte Bleioxyd zu entfernen und auf diesem Wege ein von Bleioxyd völlig freies Präparat zu erhalten, welches 25,4 bis 25,7 Proz. reines Bleisuperoxyd enthielt. Dieses Resultat bestimmte ihn, für die Mennige die Formel Pb_4O_5 anzunehmen. Da die von Loewe untersuchten 9 verschiedenen Proben denselben Gehalt an Bleisuperoxyd besafsen, so läfst diese Konstanz der Zusammensetzung darauf schliefsen, dafs die gereinigte Mennige kein Gemisch der Körper Pb_4O_5 und Pb_3O_4 ist, sondern der Hauptsache nach nur aus der Verbindung Pb_4O_5 besteht.

Die Thatsache, dafs das Bleioxyd grofse Neigung besitzt, basische Verbindungen einzugehen, bestimmte Loewe, den Körper Pb_4O_5, den Hauptbestandteil der Mennige des Handels, als zweibasisch bleisaures Bleioxyd anzusehen, den Körper Pb_3O_4 als basisch bleisaures Bleioxyd

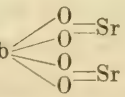
[1] Journ. f. prakt. Chemie Bd. L, p. 438.
[2] Berzelius, Jahresber. Bd. VIII, p. 316.
[3] Journ. f. prakt. Chemie Bd. L, p. 438.

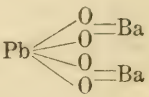
und das früher erwähnte Bleisesquioxyd als normales bleisaures Bleioxyd. Die Formeln der drei Verbindungen sind nach Loewe folgende:

$$Pb_4O_5 = 3PbO \,.\, PbO_2,$$
$$Pb_3O_4 = 2PbO \,.\, PbO_2,$$
$$Pb_2O_3 = \;\; PbO \,.\, PbO_2.$$

Diese Formeln drücken indessen den Charakter der betreffenden Bleisauerstoffverbindungen als Derivate der oben erwähnten hypothetischen Bleisäure H_4PbO_4 nicht in befriedigender Weise aus, weshalb ich ihnen später eine rationellere Fassung geben werde.

Zunächst erscheint es jedoch notwendig, die Existenz der Bleisäure: H_4PbO_4, nachzuweisen. Man kann zwar von vornherein erwarten, dafs die Isolierung einer derartigen Verbindung: H_4PbO_4 oder $Pb(OH)_4$, nicht gelingen wird, ebensowenig wie die Isolierung der Orthokohlensäure $C(OH)_4$ bisher möglich war. Doch genügt es für unseren Zweck, wenn es gelingt, Salze dieser Bleisäure herzustellen, welche den Estern der Orthokohlensäure entsprechen. Nach meinen früheren Mitteilungen „Über drei neue Bleiverbindungen" (Archiv der Pharmacie 1890, Heft 3) kann es nicht mehr zweifelhaft sein, dafs das von mir entdeckte Calciumplumbat Ca_2PbO_4, Strontiumplumbat Sr_2PbO_4 und Baryumplumblat Ba_2PbO_4 in der That derartige Verbindungen sind. Es wird daher die Struktur dieser Körper die folgende sein müssen:





Der noch hypothetischen Bleisäure würde dementsprechend die Formel $Pb(OH)_4$ zuzuerteilen sein. Sie ist entsprechend der Orthokohlensäure als Orthobleisäure zu bezeichnen.

Dem bereits bekannten Hydrat des Bleisuperoxyds: PbO_2H_2O, welches sich bei der Elektrolyse von Bleisalzlösungen am positiven Pol als blau-schwarzer Körper absetzt, dürfte daher die Formel

$$O{=}Pb{=}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

zukommen. Als Salz dieser Säure, des ersten Anhydrids der Orthobleisäure, welches durch Austritt eines Moleküls Wasser aus letzterer entstanden ist und daher den Namen Metableisäure verdient, ist das

Bleisesquioxyd: Pb_2O_3, aufzufassen. Die Konstitution dieses Körpers ist daher durch die Formel

$$O{=}Pb{=}\overset{O}{\underset{O}{>}}Pb$$

auszudrücken, wie sie auch schon von Roscoe und Schorlemmer in ihrem ausführlichen Lehrbuch der Chemie 1889, S. 240, wiedergegeben wird. Dagegen ist die dort gegebene Auffassung der Mennige resp. des Körpers Pb_3O_4 als basisches Salz der Bleisäure entsprechend der Formel

$$O{=}Pb{=}\overset{O-Pb}{\underset{O-Pb}{>}}O$$

nicht zutreffend. Als Konsequenz obiger Betrachtungen und der Auffindung typischer Orthoplumbate der Erdalkalimetalle folgt, dafs auch der Körper Pb_3O_4 nichts anderes als orthobleisaures Blei sein kann. Seine Struktur dürfte daher, im Gegensatz zu Loewe und Roscoe-Schorlemmer, durch die Formel

$$Pb{<}\overset{O}{\underset{O}{=}}Pb{=}\overset{O}{\underset{O}{>}}Pb$$

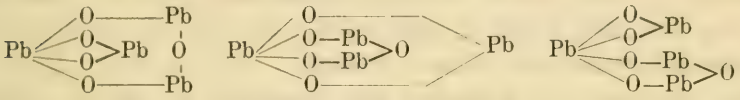
zum Ausdruck gelangen.

Das Bleisuperoxyd: PbO_2, ist als das wirkliche Anhydrid sowohl der Ortho- als auch der Metableisäure zu betrachten, ebenso wie das Kohlendioxyd als Anhydrid der hypothetischen Meta- und Orthokohlensäure fungiert. Statt der weitläufigen Strukturformeln empfiehlt es sich, nachstehenden kürzeren Ausdruck zu gebrauchen:

für $Pb_2O_3 = Pb(PbO_3)$
„ $Pb_3O_4 = Pb_2(PbO_4)$
„ $PbO_2 + H_2O = H_2(PbO_3)$.

Aufser den als Meta- resp. orthobleisaure Salze aufzufassenden Verbindungen Pb_2O_3 und Pb_3O_4 sind jedoch noch verschiedene andere Bleisauerstoffverbindungen, wie z. B. Pb_4O_5, Pb_5O_7 u. s. w., bekannt. Diese Körper können nicht als einfache molekulare Anlagerungen von PbO und Pb_3O_4 angesehen, sondern müssen vielmehr als chemische Verbindungen aufgefafst werden, da sie der Einwirkung von schwachen Lösungsmitteln, welche das Bleioxyd als solches aufzulösen vermögen, als Ganzes widerstehen. Dazu kommt, dafs nach den Untersuchungen Geuther's das einfache Molekül PbO gar nicht, wenigstens nicht unter den gewöhnlichen Bedingungen, existiert. Da nun ferner nach den Unter-

suchungen dieses Chemikers die beiden Elemente Blei- und Sauerstoff sich gegenseitig zu ringförmig geschlossenen Ketten vereinigen können, so liegt die Annahme nahe, dafs auch die Verbindungen Pb_4O_5, Pb_5O_7 sich von derartigen Formeln ableiten. Es würde dies sogenannte gemischte Ketten darstellen, d. h. solche, in denen neben einem, unter Umständen auch mehreren, vierwertigen Atomen Blei verschiedene zweiwertige Bleiatome vorkommen. So würde die Verbindung Pb_4O_5 sich durch folgende Strukturformeln ausdrücken lassen:



Da aber wohl anzunehmen ist, dafs die vier Valenzen des Bleies unter sich, ebenso wie die des Kohlenstoffs, gleichwertig sind, so dürfte es thatsächlich nur einen Körper Pb_4O_5 geben und nicht drei Isomere, wie obige Formeln vermuten lassen.

Es ist nun nicht schwer, in ähnlicher Weise auch für die einen gröfseren Bleigehalt aufweisenden Bleisauerstoffverbindungen entsprechende Strukturformeln aufzustellen. Die Existenz derartiger Verbindungen ist nicht auffallend, da sich durch den von Geuther geführten Nachweis mehratomiger Bleisauerstoffketten auch die Fähigkeit des Bleies zur Bildung basischer Salze leicht erklärt. — Aus meinen früheren Versuchen (s. S. 109 u. f.) geht hervor, dafs das Bleioxyd die Fähigkeit besitzt, in inniger Mischung mit den Carbonaten der Erdalkalimetalle, Sauerstoff aufzunehmen und sich mit deren Basis zu verbinden. Es wirkt hierbei offenbar das mit Sauerstoff beladene Bleioxyd als eine Säure, da mit seiner Hilfe die Kohlensäure jener Carbonate leichter aus getrieben wird, als wenn letztere für sich allein erhitzt werden. Die Verbindungen, welche auf diese Weise entstehen, sind die bereits oben erwähnten $Ca_2(PbO_4)$, $Sr_2(PbO_4)$, $Ba_2(PbO_4)$. Aus ihrer Konstitution geht hervor, dafs in ihnen nur ein vierwertiges Bleiatom vorhanden ist. Wenn aber das gewöhnliche Bleioxyd nach Geuther's Untersuchungen keine einfache Verbindung PbO, sondern ein Polymeres, entweder Pb_3O_3 oder Pb_6O_6, darstellt, so mufs bei der Bildung der von mir aufgefundenen drei Orthoplumbate eine Spaltung des polymeren Bleioxyd-Moleküles eintreten. Es ist nun sehr wahrscheinlich, dafs die von Geuther aufgefundenen Komplexe Pb_3O_3 und Pb_6O_6 als solche nur in festem Zustande bezw. in der Kälte existieren, während in geschmolzenem Blei-

oxyd nur das einfache Molekül PbO vorkommt. Ist dies der Fall, so würde sich die Bildung der Bleisäuresalze ungezwungener erklären lassen, da es einleuchtend ist, dafs das einfache Molekül PbO ein lebhafteres Verbindungsbestreben äufsert, als sein Polymeres, welches zur Bildung von Salzen erst in das erstere zerlegt werden mufs. Auf jeden Fall dürfte sich in dem Dampfe des Bleioxyds der einfache Körper PbO vorfinden, was allerdings noch durch Versuche zu bestätigen ist.

Einen wichtigen Beitrag für die Wirkungsweise des Bleioxyds liefert die Arbeit von T. W. Hogg (Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, 8; Chem.-Zeit. 1889 Repert. S. 315), welche zeigt, dafs auch bei schwachen Glühtemperaturen das Bleioxyd flüchtig ist und in diesem Zustande stark korrodierende Wirkungen auf Glasplatten etc. ausübt. Diese Thatsache erklärt meine Beobachtungen, dafs sich die Oxydierbarkeit des Bleioxyds in sehr weiten Grenzen bewegt. So genügt zur Bildung der Mennige kaum sichtbare Rotglut, während zur Bildung des Calciumorthoplumbates mittlere Rotglut und zur Entstehung des Baryum- und Strontiumplumbates sogar hellste Rotglut erforderlich ist.

Das hier skizzierte Verhalten des Bleioxyds liefert den Beweis, dafs dieser Körper mit zu den interessantesten der anorganischen Chemie zu rechnen ist, zu dessen wichtigsten Eigenschaften es gehört, polymere Atomkomplexe zu bilden, sowie, je nach den obwaltenden Bedingungen, bald als Basis, bald als Säure aufzutreten.

---

2. Das Calciumplumbat und seine Verwertung zur Aschenbestimmung von vegetabilischen Substanzen, Nahrungs- und Genufsmitteln.

Von Wilhelm Kwasnik, cand. pharm.

(Eingegangen den 27. II. 1890.)

Die Bestimmung von Aschen bildet in chemischen Laboratorien, die sich viel mit Analysen von Nahrungsmitteln und Prüfung von Drogen und vegetabilischen Extrakten zu beschäftigen haben, eine häufig wiederkehrende Arbeit. Ist diese Operation auch an und für sich einfach, so wird sie doch durch die Schwierigkeit, welche der bei jeder Einäscherung

auftretende amorphe Kohlenstoff seiner vollständigen Verbrennung entgegensetzt, zu einer langwierigen und zeitraubenden Beschäftigung. Die Schwierigkeit, welche sich beim Einäschern organischer Substanzen der vollkommenen und raschen Verbrennung der Kohle entgegenstellt, ist zum gröfsten Teil durch die mangelnde Zufuhr von Sauerstoff bedingt. Die Kohlensäure, welche gebildet wird, füllt als spezifisch schweres Gas den Innenraum des Tiegels aus und sperrt dadurch seinen Inhalt von der atmosphärischen Luft derartig ab, dafs der Sauerstoff nur spärlichen Zutritt zu der glühenden Substanz erhält.

In dem von Dr. Kafsner in jüngster Zeit entdeckten Calciumplumbat glaube ich nun ein einfaches und praktisches Mittel gefunden zu haben, welches die Operation der Aschenbestimmung wesentlich abkürzt und die dabei auftretenden Übelstände in erfolgreicher Weise beseitigt. Das Calciumplumbat, dessen hohe Bedeutung in technischer und wissenschaftlicher Beziehung auch im Archiv[1] bereits gewürdigt worden ist, kennzeichnet sich als vorzüglicher Sauerstoffüberträger, der vor allen in ähnlicher Weise wirkenden Körpern den Vorzug voraus hat, dafs seine oxydierende Wirkung durch einen Kreislauf chemischer Prozesse erfolgt, welcher eine dauernde Verwertung der Grundstoffe ermöglicht.

Durch die Versuche von Kafsner steht fest, dafs das bleisaure Calcium bei gewöhnlicher Temperatur durch Kohlensäure unter Bildung von Calciumcarbonat und Bleisuperoxyd zerlegt wird, in Verbindungen, von denen letztere schon bei mäfsiger Hitze ihren Sauerstoff abgibt:

$$\underset{\text{Calciumplumbat}}{Ca_2PbO_4} + 2CO_2 = 2CaCO_3 + \underset{\text{Bleisuperoxyd}}{(PbO + O)}.$$

Wird nun der aus $CaCO_3$ und PbO_2 bestehende Rückstand unter Luftzutritt geglüht, so entsteht von neuem Calciumplumbat, d. h. in dieser Reihe von chemischen Prozessen ist das Endprodukt das gleiche wie das Ausgangsmaterial. Letzterer Umstand liefs mir das Calciumplumbat als ein Hilfsmittel zur Aschenbestimmung geeignet erscheinen. Nach theoretischen Erwägungen war anzunehmen, dafs eine organische Substanz durch einen Zusatz von Calciumplumbat beim Glühen eine vollkommene und rasche Verbrennung erfahren, während durch weiteres Glühen dann das Calciumplumbat regeneriert werden mufste. Ob jedoch die Regeneration des bleisauren Calciums unter diesen Umständen so

[1] Archiv d. Pharm. Bd. 228, S. 109.

vollkommen stattfindet, dafs sich hierdurch genaue quantitative Resultate erzielen lassen, konnte nur der Versuch entscheiden.

Als Untersuchungsobjekt diente zunächst das Pulver der *Radix Ipecacuanhae*. Um einen Mafsstab für die Richtigkeit der erzielten Resultate zu gewinnen, führte ich zunächst hiervon eine Anzahl von Aschenbestimmungen in gewöhnlicher Weise aus. Die Veraschung geschah in einem Porzellantiegel bei der Temperatur des gewöhnlichen Bunsen-Brenners. Obwohl ich hierbei jedesmal nur 1 g des Pulvers in Arbeit nahm, war bis zum völligen Weifsbrennen der Asche doch ein Zeitraum von einer reichlichen Stunde erforderlich. Schon nach kurzem Glühen entwickelten sich aus dem sich schwärzenden Pulver dicke Rauchwolken; gleichzeitig beschlugen die inneren Wände des Tiegels mit einer feinen, glänzenden Kohle, die nur sehr langsam verbrannte. Der ermittelte Aschengehalt betrug 2,86 Proz. Hierauf führte ich eine Aschenbestimmung unter denselben Verhältnissen, jedoch unter Zusatz von 1 g Calciumplumbat, aus. Wie zu erwarten war, ging hiermit die Verbrennung sehr rasch und glatt von statten. Auch hier schwärzte sich anfänglich die Masse, jedoch kam es kaum zu einer eigentlichen Rauchentwickelung, ebenso war die Kohleabscheidung an den Tiegelwänden nur eine sehr geringe. Nach wenigen Minuten erglühte die Masse zur dunklen Rotglut, ohne dann noch eine weitere wesentliche Veränderung zu erleiden. Nach Verlauf einer halben Stunde hatte die Mischung, welche während des Glühens eine kompakte Masse bildete, ihre lockere Beschaffenheit und die rein fleischfarbene Färbung des Calciumplumbats wieder angenommen. Das Resultat war, wie aus nachstehenden Versuchen hervorgeht, ein vollkommen befriedigendes.

1 g Pulver der Rad. Ipecacuanhae, ohne Calciumplumbat, gab beim Glühen:

I. 0,028 Asche = 2,8 Proz.
II. 0,027 „ = 2,7 „
III. 0,028 „ = 2,8 „

Dauer einer Aschenbestimmung 1 Stunde.

1 g Pulver, mit Calciumplumbat, gab beim Glühen:

IV. 0,028 Asche = 2,8 Proz.
V. 0,028 „ = 2,8 „
VI. 0,028 „ = 2,8 „

Dauer einer Aschenbestimmung 20 Minuten.

Durch die vorstehenden Daten ist erwiesen, dafs die Regeneration des Calciumplumbats ein quantitativ verlaufender Prozefs ist. Es war somit

nur noch der Zeitpunkt zu ermitteln, bei welchem die Regeneration des Calciumplumbats als vollendet zu betrachten ist. Zu diesem Zwecke wurde vorstehender Versuch wiederholt und das Gemisch in Zeiträumen von 5 Minuten gewogen. Bereits nach 20 Minuten war die Regeneration erfolgt, bei weiterem Glühen blieb das Gewicht konstant.

Aus vorstehendem geht hervor, dafs durch Zusatz von Calciumplumbat in verhältnismäfsig kurzer Zeit eine exakte Aschenbestimmung auszuführen ist, ohne dafs es dabei nötig ist, besonders hohe Temperaturen anzuwenden. Gerade letzterer Umstand dürfte bei der Aschenbestimmung von Nahrungsmitteln, bei denen auf Chloride, die bekanntlich bei hohen Temperaturen flüchtig sind, Rücksicht zu nehmen ist, als Vorteil in Betracht kommen. Ich prüfte daher die Anwendbarkeit des Calciumplumbats auch nach dieser Richtung, und zwar durch Bestimmung des Aschengehaltes einer normalen Kuhmilch und von zwei Bieren.

Zunächst verfuhr ich hierbei nach der bisher gebräuchlichen Methode. 25 g der Milch wurden zu diesem Zwecke im Porzellantiegel zur Trockne gebracht, der Rückstand verkohlt und die verkohlte Masse mehrmals mit heifsem Wasser extrahiert. Die im Tiegel verbleibende Kohle wurde dann durch starkes Glühen weifs gebrannt, hierauf der wässerige Auszug zugesetzt, verdampft und schwach geglüht. Der Aschengehalt betrug nach dieser Methode 0,78 Proz. Hierauf führte ich eine Aschenbestimmung unter Anwendung von Calciumplumbat aus. Die Extraktion mit heifsem Wasser wurde hierbei weggelassen, das Calciumplumbat wurde der Kohle direkt zugesetzt und dann geglüht. Nach einer halben Stunde war hierbei die ganze Operation beendet. Das Resultat war auch hier, ebenso wie bei der Aschenbestimmung des vegetabilischen Pulvers, wie nachstehende Zahlen zeigen, ein sehr befriedigendes.

Kuhmilch.

25 g Milch gaben ohne Calciumplumbat:

I. 0,190 Asche = 0,76 Proz.
II. 0,195 „ = 0,78 „ } Dauer 1 Stunde.

25 g Milch gaben mit Calciumplumbat:

III. 0,193 Asche = 0,772 Proz.
IV. 0,195 „ = 0,78 „ } Dauer $^1/_2$ Stunde.

Culmbacher Exportbier.

50 g Bier gaben ohne Calciumplumbat:

I. 0,138 Asche = 0,276 Proz.

50 g Bier gaben mit Calciumplumbat:
II. 0,139 Asche = 0,278 Proz.

Breslauer Lagerbier, hell.

50 g Bier gaben ohne Calciumplumbat:
I. 0,110 Asche = 0,220 Proz.

50 g Bier gaben mit Calciumplumbat:
II. 0,113 Asche = 0,226 Proz.

Dauer der Aschenbestimmung ohne Calciumplumbat 4 Stunden.
Dauer der Aschenbestimmung mit Calciumplumbat 2 Stunden.

Breslau, 11. Februar 1890.

---

3. Ein neues Verfahren zur mafsanalytischen Bestimmung des roten Blutlaugensalzes.

Von Dr. Georg Kafsner, Assistent am pharmaceutischen Institut.

(Eingegangen den 27. II. 1890.)

Die mafsanalytische Bestimmung des Ferricyankaliums gelangt gewöhnlich in der Weise zur Ausführung, dafs man das Ferricyankalium durch Reduktion in Ferrocyankalium verwandelt und letzteres dann mit Chamäleonlösung titriert:

$$K_2Mn_2O_8 + 10\,[K_4Fe(CN)_6] + 8\,H_2SO_4 = 10\,[K_3Fe(CN)_6] + 6\,K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O.$$

Liesching[1] hat zwar empfohlen, das Ferricyankalium direkt mit sulfarsenigsaurem Natrium zu titrieren, jedoch dürften mit dieser Methode wohl kaum genaue Resultate zu erzielen sein, da es schwierig ist, die Endreaktion mit Sicherheit zu erkennen.

Um das Ferricyankalium in Ferrocyankalium überzuführen, schlug de Haën vor, dasselbe in stark alkalischer Lösung mit fein zerriebenem Bleioxyd zu erhitzen:

$$2\,K_3Fe(CN)_6 + PbO + 2\,KOH = 2\,K_4Fe(CN)_6 + PbO_2 + H_2O.$$

Dieses Verfahren besitzt jedoch mehrere Mängel. Einesteils wird beim Auswaschen des gebildeten Bleisuperoxydes leicht etwas Ferricyankalium zurückgebildet, anderenteils läfst der durch Ansäuern des Filtrats mit Schwefelsäure gebildete Bleisulfatniederschlag die Endreaktion

[1] Dingler's polyt. Journ. 128, S. 206.

bei der Titration mit Chamäleonlösung etwas schwieriger erkennen, als in einer klaren Lösung. Mohr[1] strebte daher eine Vereinfachung der Reduktion des Ferricyankaliums dadurch an, dafs er zur siedenden, zuvor alkalisch gemachten Lösung desselben vorsichtig Ferrosulfatlösung zufügen liefs:

a) $2\,[FeSO_4 + 7\,H_2O] + 4\,KOH = 2\,Fe(OH)_2 + 2\,K_2SO_4 + 14\,H_2O$.
b) $2\,[K_3Fe(CN)_6] + 2\,KOH + 2\,Fe(OH)_2 = 2\,[K_4Fe(CN)_6] + Fe_2(OH)_6$.

Bei diesem Verfahren ist jedoch das Auswaschen des Eisenhydroxydniederschlages eine lästige Operation. Aufserdem kann es auch hierbei vorkommen, dafs etwas Eisenhydroxydul in Lösung geht und daher, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure, mit auf die Chamäleonlösung einwirkt. Die erzielten Resultate fallen daher nach der Mohr'schen Methode leicht etwas zu hoch aus.

Lensen[2] schlug dagegen vor, das Ferricyankalium mit Salzsäure und Jodkalium zusammenzubringen und dann das ausgeschiedene Jod mittels schwefliger Säure zu titrieren:

$$2\,[K_3Fe(CN)_6] + 2\,KJ = 2\,J + 2\,[K_4Fe(CN)_6].$$

Da hierbei jedoch durch das freigemachte Jod leicht eine Rückbildung von Ferricyankalium stattfindet, so schlug Mohr[3] vor, das gebildete Ferrocyankalium durch Zusatz von Zinksulfat als Ferrocyanzink auszuscheiden und dann das Jod mit Natriumthiosulfatlösung zu titrieren. In letzterer Gestalt ist dieses Verfahren jedoch etwas umständlicher Natur. Auch die Anwendung von Natriumamalgam zur Reduktion des Ferricyankaliums erfordert geraume Zeit, aufserdem ist das Amalgam nicht immer vorhanden. Es fehlt daher noch eine genaue und rasch ausführbare Methode zur Bestimmung des Ferricyankaliums.

Ich hatte besonders in meiner Stellung als Assistent an dem Breslauer pharmaceutischen Institut wiederholt Gelegenheit, mich von der Unzweckmäfsigkeit der meisten der vorstehenden Methoden zu überzeugen, so dafs der Wunsch eines einfachen Verfahrens schon längst in mir entstanden war. Als ich nun vor einiger Zeit[4] die Beobachtung machte, dafs eine Lösung von Ferricyankalium, welche mit Kalilauge versetzt ist, nach

[1] Lehrbuch der Mafsanalyse 1, S. 214.
[2] Annalen d. Chemie 91, S. 240.
[3] Lehrbuch der Mafsanalyse 2, S. 120.
[4] Chem.-Zeit. 1889, No. 79 u. 81.

Vermischung mit Wasserstoffsuperoxyd lebhaft Sauerstoffgas entwickelt, glaubte ich hierin das für die Reduktion des roten Blutlaugensalzes geeignetste Mittel gefunden zu haben.

Es zeigte sich bald, dafs der entwickelte Sauerstoff nicht nur von dem Wasserstoffsuperoxyd herrührte, sondern dafs er auch durch Mitwirkung des roten Blutlaugensalzes zur Hälfte aus dem Ätzkali stammte, dessen Kalium hierdurch zur Bildung von Ferrocyankalium verbraucht wird. Während nämlich das rote Blutlaugensalz ohne Veränderung in käuflichem Wasserstoffsuperoxyd löslich ist — eine konzentrierte Lösung desselben zeigt eine dunkel braunrote Farbe —, tritt eine rasche Zersetzung desselben sowohl wie des Wasserstoffsuperoxyds ein, sobald etwas Ätzkali hinzugefügt wird. Es entwickelt sich infolgedessen ein reichlicher Strom reinen Sauerstoffgases, weshalb ich auch diese Methode zur Darstellung dieses Gases für Laboratoriumszwecke, wo es nur in kleineren Quantitäten, aber frei von jeder Beimengung, gebraucht wird, empfehlen möchte. Die Entwickelung des Gases hört sofort auf, sobald das Ätzkali im Sinne der oben angedeuteten Zersetzungsweise verbraucht ist. Sie beginnt aber in dem Augenblicke wieder, in welchem man neue Portionen Kalilauge zufliefsen läfst:

$$Fe_2(CN)_6(KCN)_6 + H_2O_2 + 2KOH = 2Fe(CN)_2(KCN)_4 + H_2O + O_2.$$

Es zeigt sich daher, dafs bei hinreichendem Zusatz von Alkali die anfangs tief dunkle Lösung des Ferricyankaliums in Wasserstoffsuperoxyd immer heller wird, bis sie schliefslich die Farbe einer Lösung des gelben Blutlaugensalzes angenommen hat.

Auch diese Reaktion läfst deutlich erkennen, dafs die Oxydationswirkung einer alkalischen Lösung des roten Blutlaugensalzes lediglich durch die Spaltung des Kalihydrats in Metall, Sauerstoff und Wasser hervorgerufen wird.

Die Verwendung der hier beschriebenen interessanten Umsetzung für den Zweck der mafsanalytischen Bestimmung des roten Blutlaugensalzes gestaltet sich nun in folgender Weise: Man bringt die abgewogene Menge des Ferricyankaliums in einem Becherglase mit etwas destilliertem Wasser zur Lösung und setzt darauf eine so grofse Quantität Kalilauge hinzu, dafs nach beendeter Reaktion noch ein Überschufs der letzteren vorhanden ist. Man fügt dann etwas Wasserstoffsuperoxyd hinzu, jedoch nicht zu viel, und beobachtet, ob die Farbe der Flüssigkeit nach einigen Sekunden in ein schwaches, kaum mehr kenntliches Gelb übergegangen

ist. Es entwickelt sich dabei beständig Sauerstoffgas, welches in zahllosen Perlen, namentlich bei sanfter Bewegung des Glases, entweicht. Ist die Flüssigkeit dann nahezu farblos geworden, so ist alles Ferricyankalium in Ferrocyankalium umgewandelt worden und man schreitet jetzt zu der Beseitigung des noch vorhandenen Überschusses von Wasserstoffsuperoxyd.

Es kann dies auf verschiedene Weise geschehen. Man fügt entweder etwas Quecksilberoxyd zu der alkalischen Lösung, durch welches das Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls unter Entbindung von Sauerstoffgas zerlegt wird:

$$H_2O_2 + HgO = Hg + O_2 + H_2O,$$

filtriert dann ab und titriert das klare Filtrat nach Übersättigung mit verdünnter Schwefelsäure mittels Kaliumpermanganatlösung. Weniger umständlich ist es jedoch, den Überschufs von Wasserstoffsuperoxyd durch Erwärmen bis zum Sieden der alkalischen Lösung zu beseitigen. Das Wasserstoffsuperoxyd verschwindet auf diese Weise vollständig, so dafs man am Ende nur eine fast farblose Lösung von Ferrocyankalium hat, in welcher noch viel freies und vielleicht auch kohlensaures Alkali vorhanden ist.

Dafs alles Wasserstoffsuperoxyd zersetzt ist, erkennt man äufserlich daran, dafs feine Perlenlinien, wie sie von der Entbindung winziger Mengen Sauerstoff an einzelnen Stellen des Gefäfses gebildet werden, nicht mehr auftreten, sobald man das Becherglas vom Feuer hinweggenommen hat und dann dessen Inhalt durch sanftes Umschwenken in Bewegung setzt. Man kann sich aber auch von der Beseitigung des Wasserstoffsuperoxyds dadurch überzeugen, dafs man einen Tropfen der Lösung auf einem Uhrglase mit einer angesäuerten Jodkaliumstärkelösung zusammenbringt, wobei die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd sofort Jodausscheidung und Bläuung der Flüssigkeit hervorrufen würde.

Die Beseitigung des Wasserstoffperoxyds aus der alkalischen Ferrocyankaliumlösung ist deshalb notwendig, weil dasselbe, nach dem zur Titrierung erforderlichen Ansäuern, ebenfalls auf das Ferrocyankalium einwirkt und es teilweise in Ferricyankalium zurückverwandelt.

Nach Entfernung des Wasserstoffsuperoxyds übersättigt man die inzwischen abgekühlte und stark verdünnte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure und bestimmt ihren Gehalt an Ferrocyankalium mittelst

einer ihrem Gehalte nach bekannten Chamäleonlösung. Das Resultat wird schliefslich auf Ferricyankalium umgerechnet.

Ich glaube, dafs von allen bisher bekannten Methoden der mafsanalytischen Bestimmung des Ferricyankaliums sich die von mir angegebene durch ihre grofse Einfachheit auszeichnet. Die von mir und einigen Studierenden erhaltenen Resultate waren stets sehr befriedigend und liefsen keinen Zweifel an der Genauigkeit der Methode aufkommen, wie nachstehende Analysen beweisen:

I. auf 0,543 chemisch reines Ferricyankalium, obiger Behandlung unterworfen, verbrauchte ich 16,0 ccm einer $KMnO_4$-Lösung von welcher 1 ccm = 0,00577 g Eisen entsprach; folglich wurden nach dem Ansatz 56 : 329 = 0,09232 : x 0,542 g Ferricyankalium wiedergefunden = 99,8 Proz.

II. auf 0,5050 Ferricyankalium verbrauchte ich 14,9 derselben $KMnO_4$-Lösung; folglich wurden hier 0,505 oder 100 Proz. wiedergefunden.

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

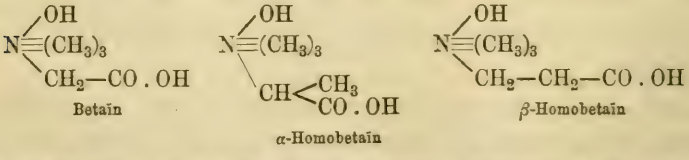
Von Ernst Schmidt.

23. Über α- und β-Homobetaïn.

Von Dr. Julius Weifs.

(Eingegangen den 15. II. 1890.)

Von den Homologen des in einigen Pflanzen[1] vorkommenden und durch die Synthese als Trimethylglykokoll charakterisierten Betains oder Lycins, den beiden Homobetaïnen oder Trimetylalaninen:



Betaïn α-Homobetaïn β-Homobetaïn

war bisher nur die α-Verbindung bekannt, wogegen über die entsprechende β-Verbindung zur Zeit keinerlei Angaben in der Litteratur vorliegen. Da es mir, in Anschlufs an meine Untersuchungen über

[1] z. B. in *Lycium barbarum*, in *Beta vulgaris*, im Baumwollensamen, in *Scopolia atropoides*, in *Solanum nigrum* etc.

Cholin und Allyltrimethylammoniumhydroxyd,[1] von Interesse zu sein schien, die physiologischen Wirkungen auch dieser Homobetaïne kennen zu lernen, habe ich dieselben auf Veranlassung von Herrn Professor E. Schmidt dargestellt und näher untersucht.

α-Homobetaïn.

Das α-Homobetaïn ist bereits von J. W. Brühl[2] durch Einwirkung von Trimethylamin auf α-Chlorpropionsäureäther dargestellt worden. Ich habe diese Verbindung durch Umsetzung von α-Alanin mit Jodmethyl in alkalischer Lösung, entsprechend der von P. Griefs[3] beschriebenen Darstellung des eigentlichen Betaïns, gewonnen.

Die Darstellung selbst gelangte in folgender Weise zur Ausführung: 1 Molekül Alanin wurde in überschüssiger konzentrierter Kalilauge gelöst, dieser Lösung hierauf etwas mehr als 3 Moleküle Jodmethyl und dann soviel Methylalkohol zugesetzt, dafs eine klare Flüssigkeit resultierte. Beim ruhigen Stehen derselben trat alsbald freiwillige Erwärmung ein, wodurch die anfänglich stark alkalische Reaktion in eine entschieden saure überging. Sobald diese Veränderung eingetreten war, wurde die Mischung von neuem durch Zusatz von etwas konzentrierter Kalilauge alkalisch gemacht und dies so oft wiederholt, bis schliefslich, selbst nach einem weiteren Zusatz von Jodmethyl, die alkalische Reaktion nicht mehr aufgehoben wurde. Zur Beschleunigung der Reaktion wurde die Mischung nach jedesmaligem Zusatz von Kalilauge auf dem Wasserbade am Rückflufskühler erwärmt. Um das gebildete Homobetaïn abzuscheiden, neutralisierte ich die Flüssigkeit mit Jodwasserstoffsäure, destillierte den Methylalkohol ab, verdünnte den hierbei verbleibenden syrupartigen Rückstand mit Wasser und versetzte das filtrierte Liquidum mit Jodjodkaliumlösung im Überschufs. Es schied sich hierdurch sofort eine schwarzbraune, ölige Masse ab, die jedoch nach längerem Stehen bei niedriger Temperatur krystallinisch erstarrte. Diese, vermutlich das Perjodid des Homobetaïns darstellende Masse wurde zerrieben, mit wenig Wasser ausgewaschen, zwischen Thonplatten gepreſst, in verdünntem Alkohol gelöst und die erzielte Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt. Hierdurch ging das Perjodid, unter Abscheidung von Schwefel, in Homobetaïnjodid über, welches nach dem Filtrieren und Eindampfen der farb-

[1] Inaug.-Dissert., Erlangen 1887.
[2] Ber. d. d. chem. Ges. 1876, 37.
[3] Ibid. 1875, 1416.

losen Flüssigkeit als eine schwach bräunliche, über Schwefelsäure krystallinisch erstarrende, hygroskopische Masse zurückblieb.

Da auch das durch Umsetzung des Jodids mit Chlorsilber gewonnene Homobetaïnchlorid ebenfalls nur eine zerfliefsliche, zur Analyse wenig geeignete Krystallmasse bildete, so führte ich dasselbe direkt in das Platin- und in das Golddoppelsalz über und reinigte letztere durch Umkrystallisieren.

Das α-Homobetaïn-Platinchlorid:

$$[N(CH_3)_3Cl \,.\, C_2H_4—CO \,.\, OH]_2PtCl_4$$

resultierte beim freiwilligen Verdunsten seiner wässerigen Lösung in gut ausgebildeten, orangerot gefärbten, tafelförmigen, ziemlich leicht löslichen Krystallen. Herr Dr. E. Hoefinghoff hatte die Güte, einige der erzielten Krystalle einer eingehenden krystallographischen Untersuchung zu unterwerfen (Zeitschr. f. d. gesamten Naturwissenschaften 1889), der ich die nachstehenden Daten entnehme:

Krystallsystem, monoklin:

$$\breve{a} : \bar{b} : \acute{c} = 0{,}8100 : 1 : 0{,}6214$$

$$\beta = 74^0\ 18'\ 34''.$$

Beobachtete Flächen: 100, 010, 110, 210, 120, $\bar{1}11$, $\bar{1}21$, $\bar{2}10$, 011.

Auf der Symmetrieebene, welche zugleich optische Axe ist, beträgt das Maximum der Auslöschung für Natriumlicht 81^0 nach hinten oben, 9^0 nach vorn oben. Der mittlere Brechungsexponent β der Substanz für Lithiumlicht beträgt 1,6464, für Natriumlicht 1,6555.

Das Platindoppelsalz des α-Homobetaïns erwies sich bei der Analyse als wasserfrei. 0,1226 g Substanz ergaben 0,0354 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $[N(CH_3)_3Cl \,.\, C_2H_4—CO \,.\, OH]_2PtCl_4$:
Pt 28,87	28,96

Das aus obigem Chlorid dargestellte, in Wasser sehr schwer lösliche Golddoppelsalz des α-Homobetaïns resultierte nach dem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser in kleinen, goldgelben, glänzenden Blättchen. Die Analyse derselben ergab folgende Daten:

0,1633 g des wasserfrei krystallisierten Doppelsalzes lieferten 0,0686 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $N(CH_3)_3Cl \,.\, C_2H_4—CO \,.\, OH, AuCl_3$:
Au 42,0	41,79

Die vorstehenden, bei der Analyse des Platin- und Golddoppelsalzes ermittelten Daten, welche mit den Angaben von Brühl (l. c.) im Einklang stehen, beweisen, dafs in der That durch Einwirkung von Jodmethyl auf α-Alanin in alkalischer Lösung α-Homobetaïn gebildet wird:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \,.\, NH_2 \\ | \\ CO \,.\, OH \\ \alpha\text{-Alanin} \end{array} + 3CH_3J = 2HJ + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \,.\, N\overset{J}{(CH_3)_3} \\ | \\ CO \,.\, OH \\ \text{Homobetaïnjodid} \end{array}$$

Über die physiologische Wirkung des α-Homobetaïns hatte Herr Professor Dr. Hans Meyer die Güte mir folgendes mitzuteilen: Die Versuche mit kleinen Mengen, 1 bis 2 cg, der α-Homobetaïnsalze lieferten kein bemerkenswertes Resultat; das α-Homobetaïn scheint für Frösche relativ ungiftig zu sein.

β-Homobetaïn.

Das mit dem α-Homobetaïn isomere β-Homobetaïn (vergl. S. 186) suchte ich einesteils durch Einwirkung von β-Jodpropionsäureäther auf Trimethylamin, anderenteils durch direktes Erhitzen von β-Jodpropionsäure mit Trimethylamin darzustellen.

Den zu diesen Versuchen erforderlichen β-Jodpropionsäure-Äthyläther gewann ich nach den Angaben von J. Wislicenus und L. Limbach[1] durch Sättigung einer Auflösung von 1 Teil reiner β-Jodpropionsäure in 3 Teilen Alkohol mit trockenem Chlorwasserstoff. Der durch Zusatz von Wasser abgeschiedene, durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge von Jod und Salzsäure und durch Behandeln mit frisch geglühter Pottasche von Wasser befreite Äther wurde alsdann mit alkoholischer Trimethylaminlösung im Überschufs gemischt. Schon in der Kälte schien eine Einwirkung der beiden Verbindungen auf einander stattzufinden, da sich nach mehreren Stunden eine weifse, krystallinische Masse ausschied. Letztere wurde daher zunächst von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und nur dieses Liquidum, nach nochmaligem Zusatz von etwas Trimethylaminlösung, mehrere Stunden lang in einer gut verschlossenen Flasche auf 50 bis 60° erhitzt. Nach dem Eindampfen dieser Mischung resultierte ebenfalls eine weifse, krystallinische Masse,

[1] Annalen d. Chemie 191 und 192.

welche sich ebenso wie das direkt ausgeschiedene Reaktionsprodukt als ziemlich luftbeständig erwies. Beide Produkte wurden hierauf behufs näherer Charakterisierung in Wasser gelöst, die Lösung mit überschüssigem Chlorsilber digeriert, die filtrierte Lösung eingedampft und über Schwefelsäure der Krystallisation überlassen. Das hierdurch erzeugte Chlorid erstarrte allmählich zu einer farblosen, krystallinischen Masse, die sich jedoch ihrer stark hygroskopischen Eigenschaften wegen als ungeeignet für die Analyse erwies. Ich führte daher dieses Chlorid durch Platinchlorid in ein Platindoppelsalz über und suchte letzteres durch Umkrystallisieren zu reinigen. Obschon hierbei gut ausgebildete prismatische Krystalle resultierten, so lieferten doch die Analysen der verschiedenen Krystallisationen Werte, die der Formel des β-Homobetaïnplatinchlorids nur annähernd entsprachen, so dafs es den Anschein gewann, als ob die analysierten Salze aus einem Gemisch von β-Homobetaïn- und Trimethylaminplatinchlorid beständen.

Zu einem glatteren Resultate gelangte ich dagegen bei der direkten Einwirkung von β-Jodpropionsäure auf Trimethylamin.

β-Jodpropionsäure wurde zu diesem Behufe mit wässeriger, 33 Proz. enthaltender Trimethylaminlösung — letztere im Überschufs — 6 Stunden lang in einer Druckflasche auf 100° erhitzt. Die Mischung blieb hierbei, auch nach dem Erkalten, klar. Nach dem Abdampfen derselben resultierte eine weifse, ziemlich luftbeständige Krystallmasse, die nach obigen Angaben durch Digestion mit Chlorsilber in ein Chlorid und dieses schliefslich durch Platinchlorid in ein Platindoppelsalz verwandelt wurde. Letzteres schied sich sofort als ein orangerotes, krystallinisches Pulver aus, welches durch Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser leicht in gut ausgebildete Krystalle übergeführt werden konnte.

Herr Dr. E. Hoefinghoff berichtet (l. c.) über die Form dieser Krystalle folgendes:

Krystallsystem, monoklin:

$$\breve{a} : \bar{b} : \breve{c} = 1{,}3484 : 1 : 1{,}0659$$
$$\beta = 88^0\ 45'\ 3''.$$

Das β-Homobetaïnplatinchlorid krystallisiert in Zwillingen nach zwei Gesetzen: Zwillingsebene (100) oder Zwillingsebene und Verwachsungsfläche (011). Beobachtete Flächen 100, 110, $\bar{1}01$, 101, 011, 001, $\bar{2}11$, 211, 111. Die optische Axenebene ist senkrecht zur Symmetrieebene und bildet im stumpfen Winkel β einen Winkel von 64,5° gegen die Vertikalaxe.

Das β-Homobetaïn-Platinchlorid:

$$[N(CH_3)_3Cl \cdot C_2H_4—CO \cdot OH]_2PtCl_4$$

ist wasserfrei. Die Analyse desselben ergab folgende Daten:

1. 0,2098 g Substanz lieferten 0,0614 g Pt
2. 0,2703 g „ „ 0,0788 g Pt
3. 0,4636 g „ „ 0,1348 g Pt.

Gefunden:			Berechnet für
1.	2.	3.	$[N(CH_3)_3Cl \cdot C_2H_4—CO \cdot OH]_2PtCl_4$:
Pt 29,26	29,15	29,05	28,96.

Das aus dem Platindoppelsalz, nach vorhergegangener Zerlegung mit Schwefelwasserstoff, dargestellte β-Homobetaïngoldchlorid: $N(CH_3)_3Cl \cdot C_2H_4—CO \cdot OH, AuCl_3$, bildet goldgelbe, in Wasser ziemlich leichte lösliche Nadeln oder Blättchen. Dasselbe krystallisiert ebenfalls wasserfrei. Die Analyse ergab folgende Daten:

0,1158 g Substanz lieferten 0,0484 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $N(CH_3)_3Cl \cdot C_2H_4—CO \cdot OH, AuCl_3$:
Au 41,80	41,79.

Aus den vorstehenden, bei der Analyse der Platin- und Golddoppelsalze gefundenen Zahlen geht somit hervor, dafs durch direkte Einwirkung von wässeriger Trimethylaminlösung auf β-Jodpropionsäure ein mit dem α-Homobetaïn isomeres β-Homobetaïn gebildet wird:

$$\begin{array}{l} CH_2J \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO \cdot OH \end{array} + N(CH_3)_3 = \begin{array}{l} CH_2 \cdot N^{J}_{(CH_3)_3} \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO \cdot OH \end{array}$$

β-Jodpropionsäure. β-Homobetaïnjodid.

Die physiologische Wirkung des β-Homobetaïns ist nach den Untersuchungen von Herrn Professor Dr. Hans Meyer etwa die gleiche wie die des α-Homobetaïns; das β-Homobetaïn scheint für Frösche ebenfalls relativ ungiftig zu sein.

Zur Kenntnis der weifsen Seifenwurzel.

Von F. A. Flückiger.

Mit Abbildung der Gypsophila Arrostii.

(Eingegangen den 12. III. 90.)

Die Darstellung der Seife und ihre Anwendung läfst sich bekanntlich nicht mit Sicherheit in vorchristliche Zeit zurückverfolgen, obwohl ohne Zweifel Aschenlauge und Natriumcarbonat, Nitrum, schon weit früher zum Waschen herbeigezogen wurden. Da auch gebrannter Kalk längst gebräuchlich war, so ist doch wohl wenigstens die Vermutung gerechtfertigt, dafs die Bekanntschaft mit ätzender Lauge und ihrer Wirkung auf die Fette weiter zurückreicht, als jede bezügliche Überlieferung. Noch weniger läfst sich nachweisen, wie und wann man darauf verfiel, zum Waschen, besonders von Wolle, gewisse Wurzeln zu benutzen. Dafs Abkochungen solcher „Seifenwurzeln" milder auf Wolle wirken, als Lauge oder Seife, wurde vielleicht ebenso früh wahrgenommen, als das Schäumen, welches jene Dekokte beim Waschen zeigen.

Die Hippokratische Medizin bediente sich einer Arzneipflanze Struthion in Frauenkrankheiten, aber der Name Struthion, welcher zweimal auch bei Theophrast[1] im IV. Jahrhundert v. Chr. vorkommt, entzieht sich einer sicheren Deutung: er findet sich später für Pflanzen, deren man sich zum Waschen der Wolle bediente, z. B. bei Celsus.[2] Indem Dioskorides[3] anführt, dafs Struthion allgemein bekannt sei und den Walkern zur Reinigung der Wolle diene, zählt er auch eine Reihe medizinischer Wirkungen der scharf schmeckenden und Niesen erregenden Wurzel des Struthion auf. Wie allgemein die Pflanze benutzt wurde, zeigen ihre acht verschiedenen Namen, welche Dioskorides angibt; bei den Römern heifse sie Lanaria (i. e. radix v. herba), bei den Ägyptern Oinó, u. s. w.

Plinius[4] wirft dem geldgierigen Pöbel, sordido vulgo, vor, dafs er nicht nur aus der Färberröte, Rubia, sondern auch aus der Radi-

[1] Historia Plantarum VI. 4, 3 und 8, 3: p. 103 und 108 der Wimmerschen Ausgabe, Paris 1846.

[2] Meyer, Geschichte der Botanik II (1855), 20.

[3] Materia medica II, 92; Ausgabe von Kühn I (Lipsiae 1829), 302.

[4] Naturalis historia XIX, 18, und XXIV, 58; Littré's Ausgabe (Paris 1877) I, 718, und II, 148.

cula Gewinn ziehe. Diese reinige in wunderbarer Weise, wie Plinius doch anerkennt, die Wolle. Von den Griechen Struthion genannt, gedeihe die Pflanze in der Kultur überall, aber die wild wachsende Radicula rauher, felsiger Standorte in Syrien und Asien, besonders aber die Ware von jenseits des Euphrat, verdiene den Vorzug. Dafs Plinius das Struthion ferner als dornig, wollig behaart, der Samen entbehrend darstellt, sei nur der Vollständigkeit wegen erwähnt. Die Heilwirkungen, welche Plinius der Radicula nachrühmt, sind mannigfaltiger als die von Dioskorides angegebenen.

Bei Columella[1] und Sribonius Largus[2] kommt Struthion, „quod est radix Lanaria", nur beiläufig vor; begreiflich, dafs sie denn auch in den Rezepten des Marcellus Empiricus um das Jahr 400 nicht fehlt[3] und auch von Isidor,[4] Bischof von Sevilla, zwei Jahrhunderte später genannt wird. Alexander Trallianus,[5] ein ausgezeichneter Arzt Roms, vermutlich im VI. Jahrhundert, verwendete Struthion zum Aufweichen der Haare (Saft des Struthion), als Niesmittel, als Pflasteringrediens (neben Aloe, Meerzwiebel, Weihrauch, Galbanum u. s. w.).

Ungeachtet der pedantischen Verehrung, welche sich während des Mittelalters für Dioskorides und Plinius erhielt, scheint das Struthion kaum mehr beachtet worden zu sein. Selbst die in jener Hinsicht so äufserst sklavisch befangene mittelalterliche Litteratur der Araber befafste sich nur insofern mit Struthion, als diese Pflanze von Honeïn ben Ishak im IX. Jahrhundert mit Kundus übersetzt wurde,[6] als er die von Galenus im II. Jahrhundert gebrauchten Heilmittel betrachtete. Auch die medizinische Schule von Salerno, welche gleichfalls den überlieferten Arzneischatz allzu hoch in Ehren hielt, scheint das Struthion davon ausgeschlossen zu haben. In der „Alphita"[7] findet sich nur die

---

[1] Meyer, Geschichte der Botanik II (1855), 74; ich gestehe, dafs ich die Stelle, wenigstens in Nisard's Ausgabe des Columella, nicht finde.

[2] Helmreich's Ausgabe (1887), p. 9.

[3] Helmreich's Ausgabe (1889), z. B. p. 28, 46.

[4] Meyer, Geschichte der Botanik II, 397.

[5] Puschmann's Ausgabe (1878 bis 1879), I 455, 531, 587; II 102, 111.

[6] Ibn Baitar, Übersetzung von L. Leclerc, Simples, Paris 1881, 249, No. 1179. Die sonstigen an sich beachtenswerten Angaben bei Ibn Baitar tragen zu der hier vorliegenden Frage weiter nichts bei.

[7] d. h. in der von mir im Archiv der Pharm. 226 (1888) 523 besprochenen „Alphita Oxoniensis", p. 180.

gedankenlos nachgeschriebene Notiz: „Item Strucio linarii (sic) utuntur ad fumigium lane, quod fumigium limpidat lanam. Radices sunt illi longe et rotunde, que si bibite fuerint diuretice sunt et calide. Epatis tussientibus et orthomoticis medentur".

Dafs der Name Lanaria, Wullena, gelegentlich auch dem Wollkraute, Verbascum, beigelegt wurde,[1] hat begreiflich mit Struthium nichts zu schaffen.

Als man endlich begann, die Schriften von Dioskorides genauer zu prüfen und mit der Natur zu vergleichen, mufsten die sorgfältigen Ausleger auch auf das verschollene Struthion zurückkommen. Ob vielleicht die allgemeinere Verbreitung der Seife dazu beigetragen hatte, die „Radicula" sogar beim Waschen zu vernachlässigen?

Die deutschen Väter der Botanik, welche sich die Erläuterung der Pflanzen des Altertums angelegen sein liefsen, wufsten mit dem Struthion nicht viel anzufangen. Sogar der scharfsinnige Valerius Cordus[2] vermochte nichts von Belang zu bieten und Fuchs[3] bildete als Struthium eine Caryophyllacee ab, in welcher man wohl Saponaria officinalis erkennen mag. Gegen diese Auffassung sprach sich Lobelius[4] um 1570 aus: „Saponaria vulgaris foliis plantagineis, ut Gentianae, floribus ocimoidis, non est Struthium Dioscoridis sive Arabibus Condisi . . . ." Doch rieten auch die Kenner der italienischen Flora auf eine Caryophyllacee. So besonders Matthiolus in seinen eingehenden Kommentaren zu Dioskorides,[5] wo er Radicula, Radicetta, Herba lanaria und den schon erwähnten arabischen Ausdruck Chundes, Kundes, Condes als gleichbedeutend mit Struthium hinstellt.

An anderen Stellen bildet Matthiolus, z. B. in der lateinischen Ausgabe von 1554, p. 449, unter dem Namen ὠκιμοειδές, ocimastrum, eine, wie er sagt, in Italien stellenweise häufige Lychnis ab. Das gleiche Bild findet sich auch p. 471 in der italienischen Ausgabe (Discorsi 1555)

---

[1] Meyer, Geschichte der Botanik III (1856) 525, 530, 535.

[2] Annotationes 48; Plantar. Hist. 124.

[3] De historia stirpium, Basiliae 1542, p. 779. Nach Fuchs wächst das Struthium in Asien und Syrien, werde aber auch in Deutschland gezogen; offenbar sehr ungenaue Angaben.

[4] Animadversiones, London 1605, 133.

[5] In der ersten lateinischen Ausgabe von 1554, p. 286, in der italienischen (Discorsi) 1555, p. 300, in der sehr viel vollständigeren lateinischen Ausgabe von 1565, p. 587.

(Fortsetzung im Heft V.)

Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10 Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

EINBAND-DECKEN

zum

Archiv der Pharmacie

für 1889

ganz in der bisherigen Ausführung, Kaliko-Decken mit vorgedrucktem Titel und Rückentitel in Goldschrift, können gegen Einsendung von **70 Pf.** in Briefmarken franko bezogen werden

von dem

Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins,

BERLIN SW. 12, Zimmerstrasse 3/4.

Bach & Riedel,

BERLIN S., Alexandrinenstr. 57.

Emailleschmelzerei u. Schriftmalerei.

FABRIK und LAGER

pharmaceut., chemischer, physikalischer Apparate, Geräthschaften u. Gefässe.

Vollständige Einrichtungen für Apotheken u. Laboratorien.

Ergänzung einzelner Standgefässe nach Muster. [3a]

Medicinglas in sauberer Arbeit.

Reelle Bedienung. — Solide Preise.

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämtlicher Gefäfse u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefäfse. [1]

Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franko.

Warmbrunn, Quilitz & Co.

40. Rosenthalerstrasse 40.
BERLIN, C. [2]
Neu!

Geaichte vorschriftsmässige Gefässe für steuerfreien Sprit.

E. Sachsse & Co.,

LEIPZIG-REUDNITZ,

Fabrik garantirt reiner

ätherischer Öle.

Lager bei Brückner, Lampe & Co.,
Berlin.

---

[7] Magnesit-Mehl % K. 3½—4 Mrk., Silberputz u. Mineralbimstein-Mehle, auch geschlemmt, % K. 10—15 Mrk., Tripel a. Art offer. ab Schlesien **Bruck's Gruben-Comtoir, Berlin SO.**

Stand- und Versandtgefässe f. Apotheken, Drogerien etc.

Preisliste gratis. Color. Preisbüchel 30 Pfennig.

Extr. Filicis Ph. G. II.
Frisch bereitet.
Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a/Harz. [5]

Signir-Apparat

von Pharmaceut **J. Pospišil,**
Stefanau bei **Olmütz,**
unbezahlbar zum vorschriftsmässig. Signiren der Standgefässe u. Kasten genau nach Vorschrift der Pharm. Germ. in weisser, rother u. schwarz. Schrift. – Muster **gratis** u. **franco.**

Mustercollectionen gratis u. franco.

Maxima-Thermometer bester Qualität à Dtz. ℳ 12, unter Garantie f. Richtigk. empf. **Höllein & Reinhardt, Neuhaus,** Rennw.
Inst. f. techn. Thermometer.

Couverts

mit Firma, in 60 schön. Sorten, sowie **Drucksachen** all. Art. lief. z. **ausserord. billigen Preisen L. Keseberg,** Hofgeismar. Muster u. Pr.-Cour. frco.

---

[4] **Einwickelpapiere,**
eleg. Farben, 5 Ko. frei ℳ 5.
Oberwesel a. Rh. **Fr. Reusch.**

Rhein- und Moselweine,
eigenes Wachstum.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt. Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts,**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. Greiss in Berlin.

Band 228, Heft 5.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1890.

Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

Ausgegeben den 20. April.

INHALT.

Seite

F. A. Flückiger, Zur Kenntnis der weifsen Seifenwurzel (Schlufs) 195

A. Tschirch, Indische Fragmente 203

Ernst Schmidt, Über Berberisalkaloide 217
(Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.)

Friedrich Schmidt, Über Alkyl-Hydrastine und deren Derivate 221

Eingegangene Beiträge.

Ed. Schaer, Beiträge zur forensischen Chemie und Mikroskopie.
I. Über die mikroskopische Erkennung von *Secale cornutum* im Mageninhalt.
II. Über den Farbstoffnachweis bei *Secale cornutum* aus Mageninhalt.
III. Über die Verwertung des Chloralhydrats zur Prüfung auf *Secale cornutum.*
IV. Über glykosid- und alkaloidartige Reaktionen bei relativ indifferenten Drogen *(Herba Cardui benedicti* und *Pasta Guarana).*

O. Köhler, Beiträge zur chemischen Kenntnis der Myrrhe.

K. Thümmel, Untersuchung des Rindermarkes (Medullinsäure?).

(Geschlossen den 12. IV. 1890.)

Diese Zeitschrift erscheint, in der Regel monatlich einmal, in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang ℳ 12,—.

Alle Beiträge für das **„Archiv"** sind an die

Archiv-Redaction

Herrn Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder
Herrn Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig,

alle die Inserate u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das

Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins,
Berlin SW. 12, Zimmer-Strafse No. 3/4,
einzusenden.

mit der Bezeichnung Ocimoide, cioè, Basilico salvatico. Die Ausgabe der Commentarii von 1565 gibt p. 997 ein viel vollständigeres Bild (vielleicht nicht die gleiche Pflanze) des Ocimastrum, sive Ocimoides. Ihre Blüten seien weifs oder rot, die Wurzel „supervacanea". Italienisch heifse die Pflanze Basilico salvatico, französisch Basilic sauvage, spanisch Albahaqua montesina.

Diese Pflanze, Ocimoides, kam zur Sprache in den ersten pharmakognostischen Vorlesungen, welche in Italien gehalten wurden, z. B. zwischen 1534 und 1544 durch Luca Ghini[1] in Bologna. Einer seiner hervorragenden Schüler, Anguillara,[2] führte an, dafs die Deutschen das „Ocimoides" für Struthium oder Lanaria halten, aber eine bestimmte Meinung sprach Anguillara nicht aus. Diese findet sich hingegen in dem merkwürdigen Folianten des Apothekers Ferrante Imperato in Neapel, welcher mit dem dortigen, um die Botanik sehr verdienten Fabio Colonna (1567 bis 1650), Statthalter von Kalabrien, befreundet war.

Imperato[3] schilderte 1599 ausführlich die in Unteritalien offenbar allgemein gebrauchte „Lanaria" als eine der Saponaria (officinalis) und Lychnis („Ocimoides" Anguillara's?) ähnliche, aber in den oberirdischen Teilen viel zartere Pflanze:

„La Lanaria pianta così detta da paesani, nasce in Calabria, e nella parte di Basilicata ad essa vicina, provinzie ambe del Regno Napolitano. hà in questi luochi nome di Lanaria, percioche delle sue radici e frondi peste se ne servono utilmente à purgar le lane. Produce questa pianta nel principio le sue frondi simili alla commun Saponaria, o pur alla Lychnide, ma nella generazion delli fusti, diminuite, e piccole: è molto più tali, nella generation delli fiori che essa produce piccoli e bianchi. sono li fusti della Lanaria sottili, e di mano in mano si distribuiscono in

[1] Vergl. über Ghini: Flückiger und Tschirch, Grundlagen der Pharmakognosie, Berlin 1885, 31.

[2] Semplici, Vinegia 1561, 255: Ocimoide. Ancora non so, che pianta sia l'Ocimoide quella che, mostrò Maestro Luca Ghini non havendo ne seme ne foglie simile al Basilico, non posso dire, che sia la vera. Questa pianta da Tedeschi è chiamata Struthio ciò è Lanaria. — Über Anguillara siehe Flückiger, Pharmakognosie 1883, 986.

[3] Dell' Historia naturale di Ferrante Imperato Napolitano Libri XXVIII, Napoli MDIC, p. 752, 758. Nach Haller, Bibliotheca botanica I (1771) 393, wäre nicht Imperato, sondern Nicolaus Anton Stelliola der Verfasser des wunderlichen Buches. Aber Caspar Bauhin führt im Pinax, Basileae 1671, 206, an: „Struthion Dios. sive Radicula et Lanaria vulgo Neapoli, quia succo foliorum et radicum ad lanas purgandas utuntur, Imperato qui ad nos misit."

molti rami, e piegano in angoli. Produce le suoi semi neri in grandezza di grano di miglio, di sapore amaretto, contenuto nel suo piccolo invoglio."

Aufserdem bildet Imperato von seinem Struthio di Dioscoride, Radicetta, Herba Lanaria de nostrati, auch ab: 1. die Wurzel mit drei beblätterten Stengeln, die erstere wenig befriedigend; 2. beblättertes Stengelstück, ziemlich getreu; 3. einen reich blühenden Stengel, sehr kenntlich; 4. Blütengabel mit vier Blüten in doppelter Gröfse, recht natürlich; 5. zwei noch mehr vergrösserte Blüten, in welchen die Griffel ziemlich mifslungen sind. — Getreu und kenntlich sind die Bilder zu nennen, indem man sie mit der sogleich zu schildernden Gypsophila vergleicht.

Indem Linné die Gattung Gypsophila aufstellte, legte er einer Species den Namen Gypsophila Struthium bei. Schwerlich hat er sich von der Ansicht leiten lassen, diese Art dadurch zum Struthion der Alten zu stempeln, hat Linné doch auch z. B. eine Pflanze Smilax Sarsaparilla genannt, welche ebensowenig Sarsaparillwurzel liefert als etwa Tragant von dem Linné'schen Astragalus Tragacantha stammt. Dennoch setzte sich ganz allgemein die Meinung fest, dafs Gypsophila Struthium das von Theophrast, Dioskorides, Plinius u. s. w. genannte Struthion, die Radicula oder Lanaria sei, und von dieser Species leitete man die grofse, weifse Seifenwurzel ab,[1] welche vor ungefähr 60 Jahren in Deutschland und Frankreich aus Kleinasien, Ägypten und Sicilien eingeführt zu werden begann. Nicht nur Radix Saponariae alba aegyptiaca s. levantica hiefs die Ware, sondern auch Radix Saponariae hispanica; letztere Bezeichnung erhielt sie wohl nur deshalb, weil Gypsophila Struthium eine spanische Pflanze ist, denn meines Wissens wurde Seifenwurzel aus Spanien nicht ausgeführt.

Gypsophila Struthium[2] fehlt in Italien und im Orient, auch ist ihre Wurzel, wie mir z. B. Boissier versicherte, von geringer Gröfse: man mufs sich daher wundern, wie eine aus den südöstlichen Mittelmeerländern, besonders aus Smyrna und Ägypten, oder aus Sicilien,

---

[1] Mein verehrter Freund Professor Schär, der mich bei den vorliegenden Nachforschungen gütigst unterstützte, erwähnt, dafs nach einer Angabe in Buchner's Repertorium, 45 (1833) 77, schon Wahlenberg (1814 bis ?) Gypsophila Struthium als Mutterpflanze der ägyptischen Seifenwurzel erklärt habe. Hier wäre also wohl zuerst von dieser die Rede?

[2] Vergl. über diese Pflanze Willkomm, Icones et descriptiones plantarum Hispaniae I (Lipsiae 1852), 16, 17.

kommende Ware einer spanischen Pflanze zugeschrieben wurde.[1] Dafs diese in Spanien eine zum Waschen dienliche Wurzel liefere, soll immerhin unbestritten bleiben; Gypsophila Struthium heifst dort Seifenkraut, Jabonéra, und schon Löfling, der Lieblingsschüler Linné's, hatte 1758 angegeben, dafs man in der Provinz La Mancha mit der Wurzel der genannten Pflanze wasche.[2]

Doch hat es an Stimmen nicht gefehlt, welche sich gegen jene Ableitung aussprachen; freilich werden dann gelegentlich auch Pflanzen angeführt, die noch weit geringere Wahrscheinlichkeit für sich hatten als G. Struthium.[3] Sicherlich wird es übrigens eine sehr grofse Zahl von „Seifenwurzeln" geben, da ja allein die Familie der Caryophyllaceae, in welcher das Saponin allgemein verbreitet ist, Hunderte von Arten zählt. Heute freilich besitzen wir in der Rinde der Quillaia Saponaria einen bequemeren Rohstoff zur Gewinnung des Saponins.

Die hier in Rede stehende Wurzel möge einfach als grofse, weifse Seifenwurzel bezeichnet werden.[4] Bis vor 20 Jahren hatte sie eine Stelle in der Mehrzahl der pharmakognostischen Nachschlage-

[1] Bezügliche Zweifel hatte ich schon im Archiv der Pharm. 205 (1874) 53 ausgesprochen.

[2] Loefling's Reise nach den spanischen Ländern in Europa und Amerika in den Jahren 1751 bis 1756, herausgegeben von Carl von Linné, übersetzt von Kölpin, Berlin und Stralsund 1766, 105:

„Saponaria (Gypsophila) struthium quae lychnis hispanica Kali folia multiflora T. 338 wird hier (Gegend von Madrid) häufig auf den Bergen gefunden, wie auch um Aranjuez. Diese nenne ich nur wegen des Gebrauches, den die Spanier in der Provinz la Mancha mit der Wurzel davon machen, welche ganz grofs und tief niedersteigend ist. Diese Wurzel kochen sie mit den Kleidern, welche gewaschen werden sollen, alsdann thut sie denselben Dienst als Seife, weswegen sie dieselbe auch Xabonera oder Jabonera nennen von Jabon, die Seife."

[3] Vergl. z. B. Meyer, Geschichte der Botanik III, 214, 215. — Guibourt, Histoire des Drogues simples III (1869) 655. — Pharm. Journal IX (July 1878), 44. — Buhse, Bulletin de la Soc. imp. des Naturalistes de Moscou VI (1855) 309 (Acanthophyllum spinosum). — Mérat et De Lens, Dictionnaire de Matière medicale VI (1833) 221. — Als eine Seifenwurzel Mesopotamiens nannte mir Haussknecht (1873) auch die Wurzel von Glossostemon Brugieri Desf. aus der Familie der Sterculiaceae.

[4] Zum Unterschiede von Wurzeln mehrerer Lychnisarten von geringer Gröfse, welche früher hier und da als Radix Saponariae albae bezeichnet wurden.

werke, wie heute noch in Wigand's Lehrbuch der Pharmakognosie, Berlin 1887, p. 51. Ich hatte das Aussehen dieser bis über 3 dm langen und hier und da bis 1 dm dicken Pfahlwurzel 1867 in der ersten Auflage meiner Pharmakognosie, p. 261, geschildert und Vogl[1] verdanken wir eine eingehende Schilderung ihrer anatomischen Beschaffenheit. Es genüge, auf diese Schriften zu verweisen und nur zu erinnern, dafs Stärkemehl der genannten Wurzel fehlt.

Auf diese leicht kenntliche, grofse weifse Seifenwurzel hat zuerst Th. W. C. Martius[2] aufmerksam gemacht, woraus wohl zu schliefsen ist, dafs sie vermutlich nicht viel früher im deutschen Handel vorkam, so dafs sich der genannte kenntnisreiche Pharmakognost veranlafst sah, die neue Droge auch bildlich vorzuführen. Mit Enzianextrakt gefärbt soll sie von Betrügern als Colombowurzel ausgegeben worden sein, wie Martius erwähnt.

Weit weniger genau wufste bald nachher Virey[3] in Paris über eine Wurzel zu berichten, welcher man sich im Orient zum Reinigen der Wollenstoffe bediene. 1833 schenkte Bussy der „Saponaire d'Egypte" besonders auch deshalb seine Aufmerksamkeit, weil sie im Orient seit langem zur Reinigung der Shawls Verwendung finde, mit deren Herstellung die Industrie von Lyon beschäftigt war.

Das Drogenhaus Meischner u. Zierenberg in Magdeburg bezog die weifse Seifenwurzel aus Kairo, um sie statt der Wurzel der Saponaria officinalis zu verwenden, und beauftragte L. F. Bley in Bernburg mit der Untersuchung der ägyptischen Droge. Als Bestandteile fand Bley[4] 8 pro Mille „Struthiin" (unreines Saponin) und ungefähr 12 Proz. Zucker; er empfahl die Wurzel den Medizinern als Niesmittel und zum Ersatze der Senega.

Angesichts der Zweifel über die Abstammung der grofsen weifsen Seifenwurzel war es mir sehr erwünscht, mich endlich an Ort und Stelle darüber unterrichten zu können. Als ich im April 1889 in Catania die Süfsholzsaftfabrik des Sig. Bernardo Fichera[5] besuchte, fielen meine Blicke auf grofse Vorräte der genannten Wurzel, welche auch

[1] Zeitschr. d. allg. österr. Apotheker-Vereins 1865, 462; Auszug im Jahresber. d. Pharm. 1865, 63, 64.

[2] Buchner's Repertorium f. d. Pharm. 24 (Nürnberg 1826) 84 und 26 (1827) S. 316 und Tab. 1, Fig. 1 und 2, farbige Abbildung dieser Seifenwurzel.

[3] Journ. de Pharm. XVII (1831) 32, 203.

[4] Trommsdorff's Neues Journal d. Pharm. XXIV (Leipzig 1832) 95 bis 120.

[5] Siehe meinen Aufsatz im Archiv d. Pharm. 227 (1889) p. 1060.

zum Teil schief in Querscheiben geschnitten, teils in Pulverform zur Versendung bereit lagen. Man erklärte mir, dafs die „Radice saponacea" ein landesübliches Waschmittel sei, und durch die Güte des Herrn Fiehera gelangte ich in den Besitz der betreffenden, noch mit der Wurzel versehenen Pflanze in blühendem und samentragendem Zustande.

Die auf Seite 200 befindliche, von der Meisterhand des Professors C. F. Schmidt in Berlin entworfene Zeichnung führt die Pflanze links in natürlicher Gröfse vor, während der reichbeblätterte Stengel rechts nur $^1/_3$ der natürlichen Gröfse entspricht. Die beiden Blüten sind fünffach, Kapsel und Same dreimal vergröfsert. Dieses sizilianische Seifenkraut ist Gypsophila Arrostii, so benannt von Giovanni Gussone, Professor der Botanik in Neapel, in dessen „Plantae rariores quas in itinere per oras Jonii et Adriatici maris et per regiones Samnii et Aprutii collegit", Neapoli 1826; das Werk steht mir nicht zu Gebote. Arrosto ist der Name eines Apothekers in Messina, welcher 1819 auf der Insel Volcano die Borsäure nachgewiesen hat; diesem Manne hat Gussone vermutlich die fragliche Gypsophila gewidmet. Ich habe, durch die Güte des Herrn Dr. Schumann, aus dem Berliner Herbarium ein Originalexemplar von Gussone, sowie andere Exemplare der G. Arrostii aus Calabrien und Sizilien (Messina, Taormina, Misterbianco, Villafrati und anderen Orten) in reichlicher Auswahl zur Ansicht erhalten und mich überzeugt, dafs meine Pflanze damit sowie auch mit der Diagnose übereinstimmt. Bei Boissier, Flora orientalis I (1867), p. 543, lautet diese:

„Gypsophila Arrostii Gussone . . . . glabra, pallide virens, radice crassa, caulibus a basi paniculam hemisphaericam ramosissimam formantibus, foliis e basi subattenuata lanceolatis, acutiusculis subuninerviis, bracteis herbaceis, pedicellis setaceis, calyce 5—10 plo longioribus, calycis hemisphaerici inter costas virides membranacei lobis oblongis obtusis late membranaceis, lamina rosea, elliptico-oblonga calyce longiore, capsula calyce sesquilongiore, seminibus tuberculatis."

Der Gypsophila paniculata L. gegenüber hebt Boissier folgende Eigentümlichkeiten der G. Arrostii hervor:

Folia angusta et flores minuti G. paniculatae a qua differt pedicellis multo longioribus et panicula effusissima. Ovarium 8 ovulatum. Planta Orientalis semper glabra, Italicae panicula interdum glandulosa.

Nach Boissier nämlich wächst Gypsophila Arrostii nicht nur in Italien und Griechenland, sondern auch in den Bergländern des süd-

lichen und centralen Kleinasiens und heifst dort Halva. Die ebenfalls orientalische G. Rokejeka Delile, welcher die levantische Seifenwurzel auch wohl zugeschrieben worden, ist nur mit einer sehr dünnen Wurzel ausgestattet.

Gypsophila Arrostii Gussone.

Blühender Stengel in natürlicher Gröfse, beblätterter Trieb in $^1/_3$ der natürlichen Gröfse, Einzelblüten in fünffacher Vergröfserung, Kapsel und Same in dreifacher Vergröfserung.

Der obigen Beschreibung der sizilischen Gypsophila Arrostii möchte ich nur noch folgendes beifügen:

Kelchblätter auffallend körnig höckerig, Blätter sitzend, sehr kurz bespitzt, lanzettlich, nicht über 5 mm breit, bis mehr als 5 cm lang. Untere Stengelglieder kantig, rötlich, der Saponaria officinalis ähnlich, dicht geringelt, niederliegend, aufrechte Stengel glatt cylindrisch, Internodien sehr gestreckt, in der Blütenrispe selbst bei weniger als 1 mm Dicke noch 4 bis 5 cm lang. Blütenstiele haardünn, Kapsel glänzend hell gelblich, glatt, fast kugelig, doch den Klappen entsprechend ein wenig gerandet, sehr kurz zweispitzig, quer 3 mm breit, kaum höher, unmerklich zusammengedrückt. Samen kaum 2 mm Durchmesser erreichend, nierenförmig, sehr stark und zierlich grubig, braun, nicht entschieden bitterlich.

Gypsophila Arrostii entspricht vollkommen der oben, p. 195, erwähnten, 1599 von Imperato vorgeführten Lanaria, und einer der gewiegtesten Kenner der Flora von ganz Italien, mein Freund, Herr Apotheker H. Groves in Florenz, teilt mir mit, dafs die Pflanze als Erba lanaria sogar kultiviert werde, wovon ich freilich in Catania nichts erfahren habe. Herr Groves ist auch der Ansicht, dafs G. Arrostii in Kleinasien nicht einheimisch sei; für Griechenland war sie als G. nebulosa von Boissier und Heldreich beschrieben worden. In des letzteren „Nutzpflanzen Griechenlands", Athen 1863, kommt aber keine Gypsophila vor.

Möglich, dafs die gedachte kleinasiatische G. Arrostii in Wirklichkeit G. paniculata L. ist, deren Verbreitungsbezirk sich vom Kaukasus bis nach den Donauländern erstreckt. Die obigen Andeutungen Boissier's genügen, um diese Art zu unterscheiden, namentlich sieht ihr gedrängter Blütenstand ganz anders aus als die sehr zierliche Rispe der G. Arrostii mit ihren langen, haardünnen Blütenstielen.

In Betreff der Wurzel scheinen beide Arten übereinzustimmen; W. T. Thiselton Dyer Esq. C. M. G., F. R. S. etc., Direktor des Gartens von Kew, hatte die Güte, mir mitzuteilen, dafs dort Wurzeln vorliegen, welche durch Bourgeau in Lycien, im südlichen Kleinasien, von Gypsophila paniculata L. gesammelt wurden und mit den aus Ägypten bezogenen Seifenwurzeln übereinstimmen. Man darf also wohl hiernach annehmen, dafs die orientalische Wurzel von G. paniculata geliefert wird. Ich finde sie der sizilischen gleich, doch bemerkt der Gehe'sche Handelsbericht vom September 1879, p. 49, dafs die letztere

weniger stark und markig sei als die Wurzel aus Kleinasien, welche damals eben in Triest ausgegangen war.

Ohne Zweifel können diese mächtigen Wurzeln ein ziemliches Alter erreichen, lange Jahre hindurch in dem trockenen Boden ihrer Standorte die Stoffe ansammeln, welche erforderlich sind, um jedes Frühjahr rasch die zarten oberirdischen Organe zur Entwickelung zu bringen, welche nach der Blütezeit alsbald wieder absterben. Eine Wurzel aus Catania mifst gegen 40 cm im Umfang, ist aber freilich nach oben in fünf Äste aufgelöst und zum Teil hohl. Gesunde Wurzeln von mittlerer Stärke messen im Umfange häufig ungefähr 17 cm.

Von Interesse wäre eine vergleichende Entwickelungsgeschichte der Wurzeln von G. Arrostii und G. paniculata L.

Wenn in den chemischen Schriften von Saponin die Rede ist, welches aus Gypsophila Struthium gewonnen worden sei, wie z. B. zuerst von Bussy[1] oder in unseren Tagen von Christophsohn,[2] so ist also, nach den obigen Auseinandersetzungen, nicht diese ausschliefslich spanische Pflanze zu verstehen, sondern Gypsophila Arrostii oder G. paniculata.

Ohne Zweifel wird die grofse, weifse Seifenwurzel auch Lactosin enthalten, jenes von Arthur Meyer[3] entdeckte, wahrscheinlich in der ganzen Familie der Caryophyllaceae verbreitete krystallisierte Kohlehydrat $C_{36}H_{62}O_{31}$. Unmöglich aber kann doch wohl der Saft der Seifenwurzel süfs schmecken; es mufs auf einem mir rätselhaften Versehen beruhen, wenn Boissier l. c. von Gypsophila Arrostii angiebt: „Succo dulci radicis utuntur in arte culinaria“. Undenkbar ist es freilich nicht, dafs das Saponin in der Wurzel nur zu einer bestimmten, vorübergehenden Zeit aufträte.

Nach den vorstehenden Erörterungen würde man wohl geneigt sein dürfen, mit Imperato in Gypsophila Arrostii das Struthion der alten Welt zu erblicken. Dagegen spricht jedoch der Umstand, dafs Plinius (s. oben) jene Droge Radicula nennt, die gewaltige Wurzel der süditalischen Gypsophila Arrostii aber sicherlich nicht als Würzelchen bezeichnet werden kann. Viel eher würde dieses auf Wurzelbildungen

---

[1] Annales de Chimie et de Phys. LI (1833) 300, auch Journ. de Pharm. XIX (1833) 1 bis 15.

[2] Archiv d. Pharm. 206 (1875) 481.

[3] Ber. d. d. chem. Gesellschaft 1884, 685; auch Jahresber. d. Pharm. 1883 bis 1884, 587.

von Lychnis oder Silene passen, welche z. B. (s. oben p. 195) von Matthiolus unter dem Namen Ocimoides verstanden worden waren.

Es mufs strenge genommen dahingestellt bleiben, welche Pflanze das Struthion der alten Welt war. Dagegen meine ich durch die vorstehenden Erörterungen nachgewiesen zu haben, dafs die grofse weifse Seifenwurzel, deren Einfuhr in Deutschland und Frankreich in den zwanziger Jahren von einiger Bedeutung wurde, durchaus nicht der Gypsophila Struthium zugeschrieben werden darf, sondern in Süditalien von Gypsophila Arrostii, in Kleinasien von G. paniculata L. stammt. Alle Beobachter stimmen darin überein, dafs die erstere namentlich in Sizilien sehr allgemein verbreitet ist, auch auf dem benachbarten Festlande vorkommt, aber in den mittleren und nördlichen Landschaften der Halbinsel fehlt. — Möglich, dafs Saponara, wie ein Ort westlich von Messina, und ein zweiter, Saponara di Grumento am Agri, in der Basilicata, Provinz Potenza, südöstlich von Marsico Nuovo, heifst, mit der Seifenwurzel in Beziehung stehen.

Indische Fragmente.

Von A. Tschirch.

(Eingegangen den 17. I. 1890.)

I. Strychnos nux vomica.

Unter dem Titel „Indische Fragmente“ beabsichtige ich an dieser Stelle in zwangloser Folge eine Reihe von pharmakognostischen Studien zu veröffentlichen, die während meiner indischen Forschungsreise 1888/89 teils begonnen, teils vollendet wurden. Wennschon die Studien, welche mich drüben beschäftigten, in erster Linie rein botanischer Natur waren, so habe ich doch auch fortwährend mein Augenmerk auf pharmakognostische Fragen gerichtet und an Ort und Stelle mancherlei Dinge an frischem Material erledigen können, die hier gar nicht oder nur schwierig zu studieren waren. Diese „Indischen Fragmente“, die mehr in das Einzelne gehen, werden — so hoffe ich — in willkommener Weise mein demnächst erscheinendes gröfseres Werk „Indische Heil- und Nutzpflanzen“ ergänzen, in welchem nur in grofsen Zügen ein Bild der indischen Pflanzen, soweit dieselben uns Nutzen bringen, gezeichnet wird.

Den Brechnufsbaum, *Strychnos nux vomica* L., habe ich auf Java nur in einem, auf Ceylon in mehreren Exemplaren gesehen. Keine der beiden Inseln kommt bei der Ausfuhr der Brechnüsse wesentlich in Betracht; aus Java werden Brechnüsse überhaupt nicht exportiert. Trotzdem der Baum in den Urwaldbezirken Ceylons ziemlich häufig sein soll, finde ich den Strychnossamen in keiner der zahlreichen Ausfuhrlisten, die mir von dieser Insel vorgelegen haben, aufgeführt und auch die Kaufleute in Colombo wufsten von einer irgendwie in Betracht kommenden Ausfuhr nichts. Dann und wann mag jedoch ein kleiner Posten ausgeführt werden.

Der Baum ist keiner der ansehnlicheren. Die Exemplare, die ich sah, waren etwa 30 Fufs hoch, ziemlich gerade gewachsen, mit sparrigen Ästen. Die breiten, eiförmigen, tiefgrün gefärbten, dreirippigen und fiedernervigen Blätter, die in zweigliedrigen, dekussierten Quirlen stehen, geben dem Baume einen eigentümlichen Charakter und lassen ihn reicher belaubt erscheinen als er ist. Die aufeinander folgenden Internodien der jüngeren Zweige weichen in der Dicke ziemlich von einander ab; und zwar nimmt die Dicke nach den jüngeren Internodien hin sprungweise ab, wodurch die Zweiglein einen ganz eigenartigen Anblick gewähren.[1]

Während die älteren Internodien eine braune Farbe besitzen und mit zahlreichen, sehr charakteristischen, länglich-ovalen oder rundlichen, oft zu tangentialen Reihen vereinigten Gruppen von gelblich-grauen Lentizellen besetzt sind, besitzen die jüngeren eine tiefgrüne Farbe und sind lentizellenfrei.

Die Inflorescenzen sind sogenannte zusammengesetzte und gehören zu der Abteilung der Trugdolden. Die Grundachsen sind racemös, die weiteren Auszweigungen cymös verzweigt. Für gewöhnlich folgen die vier ersten, untersten Achsen der Inflorescenz der Blattstellung, d. h. sie stehen in zwei dekussierten, zweigliedrigen Quirlen, der untere mit dem obersten Blattpaar alternierend, und die terminale Achse trägt ebenfalls zunächst ein Paar opponierter Sprosse. Die Nebenachsen

[1] Im Folgenden werde ich bei der Beschreibung nur auf Dinge zu sprechen kommen, die in der Litteratur seither nicht oder nicht richtig beschrieben worden sind. Im übrigen verweise ich auf die Beschreibungen von Flückiger, Pharmakognosie, S. 958, Flückiger und Hanbury, Pharmakographia, p. 428, Bentley and Trimen, Medicinal Plants III, p. 178, woselbst auch die weitere Litteratur nachzusehen ist.

zweiter Ordnung sind entweder auch noch racemös oder bereits cymös, die Achsen höherer Ordnung stets cymös und entweder echte Dichasien oder Wickel [verarmte Dichasien] (Fig. 1). Die mittelste Blüte des Einzeldichasiums ist fast sitzend, wird von den beiden seitlichen gestielten übergipfelt und blüht zuerst auf, so dafs sie bereits abgeblüht hat, wenn sich die beiden anderen erst öffnen.

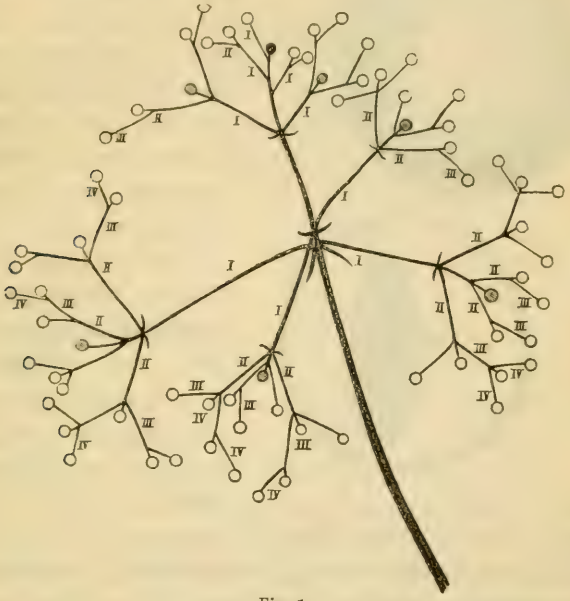


Fig. 1.

Der gamosepale Kelch wie die gamopetale fünfzipfelige Korolle mit den fünf, mit den Zipfeln alternierenden, dem Schlunde eingefügten, fast sitzenden Staubfäden sind bereits in Berg-Schmidt's Atlas[1] korrekt wiedergegeben. Doch ist die Farbe der Korolle nicht, wie Berg und auch Bentley und Trimen (a. a. O.) zeichnen, ein reines Weifs, sondern ein mattes Grünlich-gelb. Der lange Griffel persistiert noch lange Zeit, wenn die sehr bald und sehr leicht abfallende Korolle längst abgeworfen ist.

Selbstredend konzentrierte sich mein Interesse auf die Früchte und Samen, die ich in allen Entwickelungsstadien untersuchen konnte.

[1] Tafel XIII, 6. Die Zeichnung von Berg ist sehr viel korrekter als die in Bentley und Trimen's Medicinal Plants, die ein charakteristisches Bild nicht giebt.

Der Fruchtknoten besteht aus zwei Karpellen und wird durch eine mediane Längsscheidewand in zwei Fächer geteilt. In jedem der beiden Fächer sitzen an der breiten Placenta zahlreiche Ovula. Von diesen werden jedoch nur wenige befruchtet und bilden sich zu Samen aus. Ich finde in der Litteratur 1 bis 8 Samen als die Regel angegeben. (Nach Flückiger und Bentley 1 bis 5, nach Berg 3 bis 8, nach Schär 2 bis 3.) In den mir zugänglichen Früchten, die vollständig ausgereift waren, befanden sich aber stets nur 1 bis 2 Samen[1] (Fig. 2).

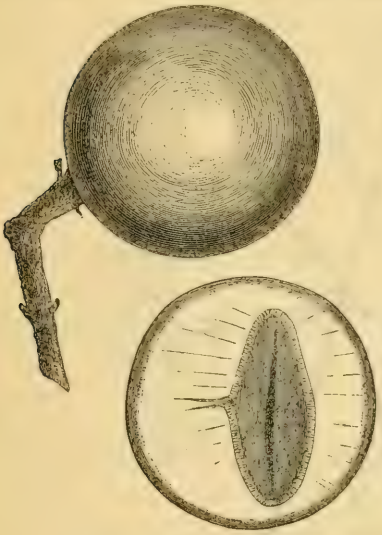


Fig. 2.

Die von mir gesammelten Früchte waren 40 mm lang, kugelrund, aufsen glatt und graugelb.[2] Die Scheidewand war verschwunden. Die Samen lagen alle eingebettet in ein sehr trockenes weifsliches Fruchtfleisch.

Verfolgt man die Samen entwickelungsgeschichtlich, so läfst sich über alle einzelnen streitigen Punkte in der Deutung des fertigen Samens Sicherheit gewinnen. Besonders vier Punkte sind es, über die absolutes Einverständnis unter den Forschern noch nicht bestand:

1. Wo liegt das Hilum?
2. Sind die Ovula anatrop oder campylotrop?
3. Als was ist der Haarüberzug der Samen anzusehen? und
4. Als was ist das zarte Häutchen anzusehen, welches bisweilen die Samen überzieht?

Darüber, dafs die Ovula campylotrope, krummläufige oder amphitrope sind, kann ein Zweifel nicht bestehen (Fig. 3). Das ist ja bei den

[1] Berg bildet 4, Bentley und Trimen 2 ab. Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Professor Flückiger fand derselbe in aus Ostindien stammenden Früchten 3 bis 5 Samen. Höhere Zahlen sind jedenfalls selten.

[2] In den Medicinal Plants ist die Farbe zu grell ausgefallen.

Loganiaceen auch der gewöhnliche Fall.[1] Das an die Bündel der Placenta angefügte Funicularbündel verläuft am Ende strahlig verbreitert bis zur Mitte des nierenförmigen Ovulums.

Schon aus diesem Befunde geht hervor, dafs der aus dem Ovulum sich entwickelnde Samen niemals eine Raphe, die ja nur anatropen Ovulis eigen ist, haben, und niemals die Anheftungsstelle, also das Hilum,[2] an dem Rande zeigen kann. Schon allein der sichere Nachweis, dafs die Ovula campylotrope sind, löst also die wichtigste der schwebenden Fragen.

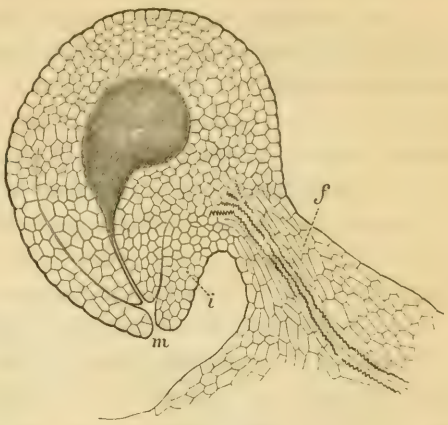


Fig. 3.

Bekanntlich besitzen ja die Samen von *Strychnos nux vomica* eine schildförmige Gestalt (semina peltata) und zeigen in der Mitte der einen Seite eine kleine warzenförmige Erhöhung mit einer Vertiefung in der Mitte. Diese centrale Erhöhung ist, wie allbekannt, mit dem Rande durch eine flache Leiste verbunden, an deren anderem Ende sich wiederum eine geringe Erhöhung findet. Es war nun, so lange eine Entwickelungsgeschichte der Samen nicht bekannt war, die Frage, ob man die centrale Erhöhung als Chalaza, die peripherische als Hilum und die beide verbindende Leiste als Raphe anzusehen habe, oder ob die centrale Erhöhung das Hilum, d. h. die Anheftungsstelle des Funiculus, sei, Chalaza und Raphe dagegen fehlen, oder endlich ob ein centrales Hilum durch eine Raphe mit einer randständigen Chalaza verbunden sei. Alle drei Anschauungen haben Vertreter gefunden!

Randständiges Hilum, mit der centralen Chalaza durch eine Raphe verbunden, nehmen Schleiden, Wigand, Marmé, Möller, Vogl, Berg und Flückiger an, eine randständige Chalaza, mit dem centralen Hilum durch eine Raphe verbunden, glauben Pereira, Berg (früher),

[1] Endlicher, Enchiridion botanicum 1841, p. 288.

[2] Richtiger wie der Ausdruck Hilum, der besonders bei den Pharmakognosten üblich ist, ist wohl Nabel oder Umbilicus.

Guibourt, Bentley und Trimen vor sich zu haben, und nur ein mittelständiges Hilum ohne Raphe und ohne Chalaza finden wir bei Endlicher, Lindley, Schroff, Blume, Dunstan und Short, Radlkofer, Oudemans und Schär angegeben.

Zwei Erwägungen haben mich, lange bevor ich die Sache entwickelungsgeschichtlich untersuchen konnte, auf die Seite der letztgenannten Gruppe von Forschern geführt. Erstlich besitzt nämlich die als Raphe gedeutete Leiste niemals den Charakter einer Raphe. Sie enthält niemals ein Gefäfsbündel; Berg mufs sich getäuscht haben, wenn er ein solches gesehen zu haben meint. Die sogenannte Raphe ist vielmehr eine flache Vorwölbung des Endosperms, die — ebenso wie der Kiel der Senega — erst beim Trocknen kräftig hervortritt: frische Samen lassen sie überhaupt nicht erkennen.

Ferner müfste, ein centrales Hilum und eine peripherische Chalaza angenommen, die angebliche Raphe gerade nach der entgegengesetzten Richtung verlaufen. Denn da die Radicula des Keimlings stets dem Mikropylarende des Ovulums zugekehrt ist, so müfsten wir sie statt unter der angeblichen Chalaza, der Randerhöhung zugekehrt — wo sie thatsächlich liegt —, am entgegengesetzten Ende des Randes, der Chalaza gegenüber, zu suchen haben oder — was auf dasselbe hinausläuft — die Raphe nach diesem anderen Ende verlaufen sehen. Jedenfalls kann in diesem Falle (d. h. bei centralem Hilum und peripherischer Chalaza) die Raphe niemals zum Radicular- (d. h. Mikropylar-) Ende hin verlaufen.

Nur der dritte Fall (centrale Chalaza und peripherisches Hilum) hätte, wenn wir überhaupt eine Raphe als vorhanden annehmen dürften, einiges für sich. Das Ovulum wäre alsdann hemianatrop, das Hilum läge neben dem Mikropylarende, also neben der Radicula, und der Same hätte sich über die Chalaza hinaus noch weiter gestreckt.

Allein ganz abgesehen davon, dafs die angebliche Raphe gar keine Raphe ist, wurde die Deutung der Leiste als solche von dem Momente hinfällig, wo man Reste eines Funiculus an dem centralen Wärzchen fand. Dunstan und Short[1] sowie Schär[2] haben nun in der That bereits vor mehreren Jahren darauf hingewiesen, dafs man an der centralen Erhebung häufig ein fadenartiges Anhängsel findet. Dasselbe als Funiculus zu deuten, lag nahe. Leider war es mir nicht möglich,

[1] Pharm. Journ. and Transact. (3) XIII, 1053 (1883) und ebenda XV, 1 (1884).

[2] Archiv der Pharm. 1885, S. 771.

damals Material für eine nähere anatomische Prüfung desselben zu erhalten und das Nachsuchen an der Handelsware blieb erfolglos: die Anhängsel waren überall abgebrochen.

Es war mir daher sehr willkommen, dafs ich in Indien Gelegenheit fand, die Sache auf entwickelungsgeschichtlichem Wege definitiv zu erledigen.[1] Denn, wennschon durch die oben angeführten Beobachtungen von Dunstan und Short und Schär die Wahrscheinlichkeit eine sehr grofse war, dafs man es mit einem centralen Hilum[2] zu thun habe, so fehlte doch noch eine ausführliche entwickelungsgeschichtliche Untersuchung, die allein im Stande sein kann, das Zustandekommen der so eigenartigen Form der *Strychnos*samen zu erklären.

Fig. 4.

An der centralen Placenta sitzen die zahlreichen nierenförmigen campylotropen Ovula dicht gedrängt. Sobald eines der Ovula befruchtet ist, vergröfsert es sich stark, besonders an der der Mikropyle entgegengesetzten Seite, und verdrängt allmählich sowohl die Placenta wie die daran sitzenden, sich schnell bräunenden, unbefruchteten Ovula (Fig. 4). In einer 7 mm grofsen Frucht findet man diese Reste noch deutlich, und auch schon makroskopisch sind die kleinen braunen, fehlgeschlagenen

[1] Vergl. meine kurze Notiz in Pharm. Centralh. 1889, Mai.

[2] Auch Strychnos Ignatii hat ein centrales Hilum, vergl. Flückiger und Meyer, Archiv d. Pharm. 1881, p. 405.

Ovula schön zu sehen. Der Funiculus streckt sich nun und hat, wenn das Fruchtfleisch aus den Karpellen und der Placentarbasis sich zu entwickeln beginnt, schon eine ziemliche Länge erlangt. Das zarte Bündel des Funiculus steht mit einem der zahlreichen, das Fruchtfleisch durchziehenden, zarten Gefäßbündel in Verbindung. An seiner Eintrittsstelle in den Samen löst er sich in ein Gewirr nach allen Richtungen auslaufender, gekrümmter und gewundener Tracheen auf.

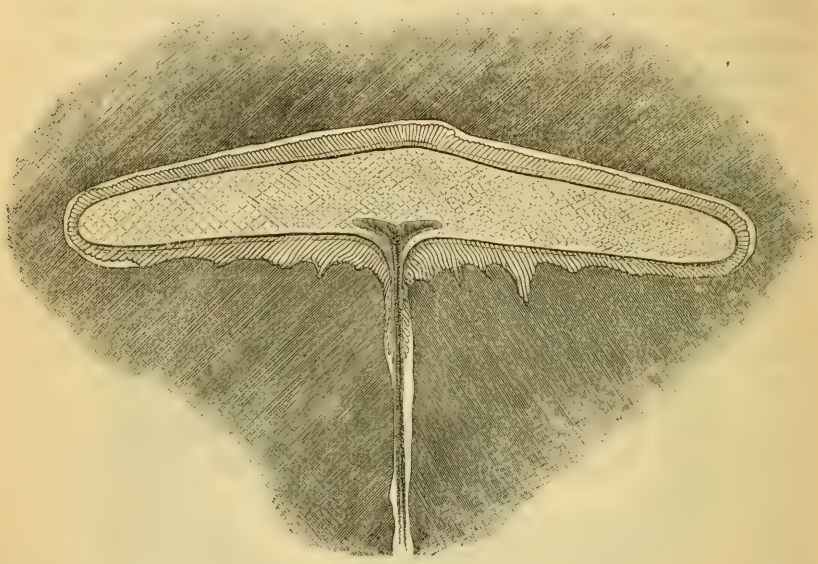


Fig. 5.

Wenn der Same eine Länge von 4 und eine Dicke von 1 mm erlangt hat, besitzt er bereits die runde schildförmige Gestalt des reifen Samens. Die junge Samenanlage wächst also wenig in die Dicke, dafür um so stärker in die Länge und Breite, und bereits in diesem Stadium liegt das Hilum genau in der Mitte des Samens. Samenkern und Samenschale sind noch nicht scharf gesondert. Die Epidermiszellen der Samenschale sind aber bereits palissadenartig gestreckt, die am Hilum liegenden zeigen bereits eine papillöse Verstülpung, die dann später zur Haarbildung führt. Unter dieser Schicht liegt die zarte „Nährschicht“,[1]

[1] Über die Bedeutung dieser Nährschicht vergl. meine Angewandte Anatomie, S. 459. Ich bin z. Z. damit beschäftigt, sie in Gemeinschaft mit Herrn Holfert näher zu studieren.

nur wenige Zellreihen umfassend und nicht scharf gegen das Endosperm abgesondert. Sie enthält keine anderen Substanzen als letzteres, fällt aber erst mit Eintritt der völligen Reife des Samens zu der bekannten obliterierten, unter der Haarzone liegenden Schicht zusammen.

Die weitere Ausbildung des Samens hält mit der des Fruchtfleisches und der Fruchtschale ziemlich Schritt. Das aus zarten, sehr dünnwandigen, reich mit Öl erfüllten Zellen gebildete, weiche Fruchtfleisch, dessen an den Samen grenzende Schicht oft eine schwach palissadenartige Streckung der oberflächlichen Zellen erkennen läfst, legt sich allseitig um den Samen herum, der, wenn er 14 mm breit geworden, bereits eine deutliche Differenzierung der Samenschale und des Endosperms wahrnehmen läfst (Fig. 5).

Das Endosperm ist noch sehr dünnwandig, enthält aber bereits reichlich Öl und auch Strychnin. Während das Endosperm des unreifen Samens luftführende Interzellularen erkennen läfst, fehlen dieselben dem reifen Samen (hier wie auch sonst) stets. Der Funiculus ist erstarkt, führt zahlreiche zarte Spiralgefäfse und rings um dieselben sehr zartwandige Siebelemente. Am Hilum löst sich das Bündel in eine relativ grofse Insel krausverlaufender Elemente auf. Sowohl die Epidermis des Samens als auch die der basalen Teile des Funiculus zeigen deutlich differenzierte, sehr zartwandige Haarbildungen, und zwar ist jede der Epidermiszellen in ein Trichom ausgestülpt (Fig. 6). Die Trichome des Funiculus sind kurz und breit, die des Samens relativ lang, beide mit Plasma dicht erfüllt. Eine Verdickung der 25 bis 30 μ breiten und bis 1080 μ, (übrigens sehr verschieden) langen, dünnwandigen Haare ist erst am basalen Teile des Trichoms auf eine kurze Strecke hin wahrzunehmen, der übrige Teil ist noch sehr dünnwandig. Dies ist das Stadium, in dem die für die Haare so charakteristische Umbiegung derselben geschieht. Bekanntlich besitzt der *Strychnos*samen einen von an der Basis umgebogenen, nach der Peripherie gerichteten Haaren gebildeten Überzug. Während nun in den früheren Stadien die Entwickelung von Samen und Fruchtfleisch ungefähr gleichen Schritt hielt, drückt nun letzteres auf den ersteren. Die erste Folge davon ist die, dafs die Haare allmählich gegen die Peripherie des Samens umgebogen werden. (Die ersten Stadien dieser Umbiegung zeigt Fig. 6.) Da die Haare aber an der Basis bereits verdickt sind, so bleiben sie dort senkrecht zur Samenoberfläche gerichtet und nur der übrige Teil des Haares biegt sich allmählich rechtwinklig um. In der That zeigt

denn auch das fertige Haar des reifen Samens die Basis gerade, den Rest umgebogen, wie dies die oft reproduzierte Zeichnung Berg's[1] richtig wiedergiebt. Je stärker nun das sich vergrößernde Fruchtfleisch auf die heranwachsenden Samen drückt, um so mehr werden die Haare herumgelegt. Während sie anfänglich fast senkrecht vom Samen abstanden, streichen sie schliefslich fast parallel die Samenoberfläche, wenigstens in sehr spitzem Winkel zu ihr.

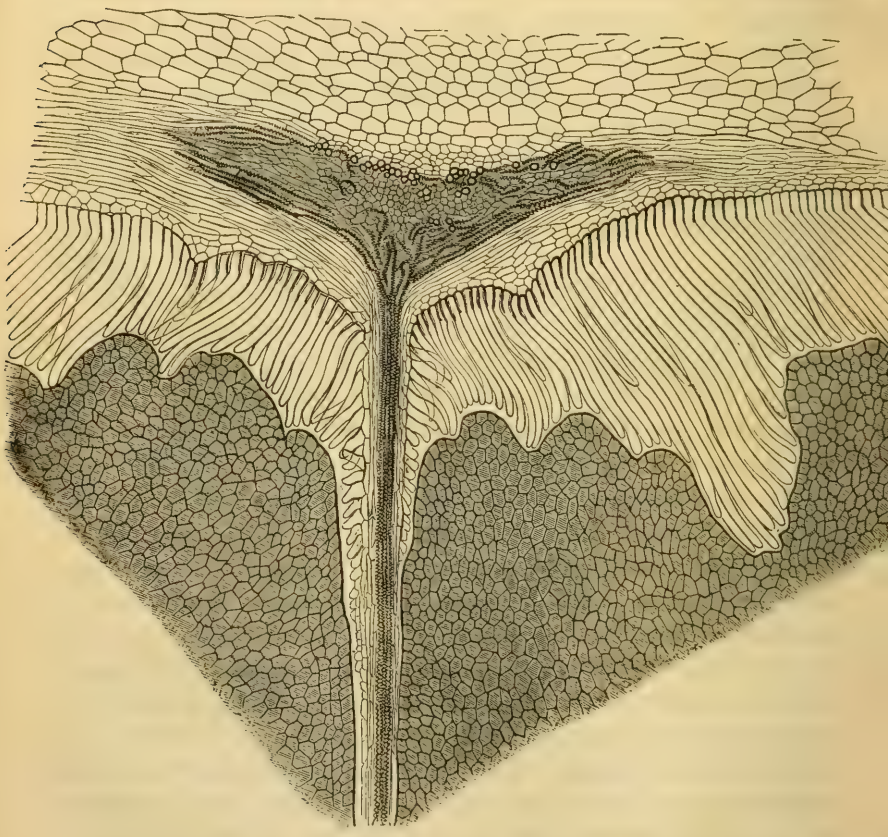


Fig. 6.

Die Verdickung der Haarbasis ist übrigens in dem in der Fig. 6 dargestellten Stadium nicht rings um den Samen die gleiche. Nur in der Nähe des Funiculus ist sie schon relativ erheblich, nimmt von dort

[1] Anatom. Atlas, Taf. 47.

gegen den Rand zu allmählich ab und ist am Rande selbst nur sehr gering. Sie geschieht in Form von, bisweilen anastomosierenden, Leisten. Durch die Umbiegung, infolge des gegenseitigen Druckes, mufs diese Haarbasis eine Drehung erfahren, denn im fertigen Haare zeigen die Leisten eine flach gekrümmte gleichsinnige Biegung, die sie anfangs nicht besafsen (Fig. 7). Erst wenn die Haare schon sehr stark umgebogen sind, verdickt sich auch der übrige Teil bis zur Spitze hin. Es treten allmählich Längsleisten auf (Fig. 8 a bis c), die, sich immer stärker verbreiternd, schliefslich das ganze Lumen ausfüllen, so dafs das fertige Haar in seinem oberen Teile aus etwa zehn rundlichen, dicht an einander liegenden Streifen zu bestehen scheint; wie dies jeder Querschnitt durch ein solches Haar erkennen läfst.[1]

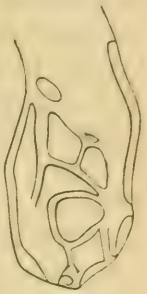


Fig. 7.

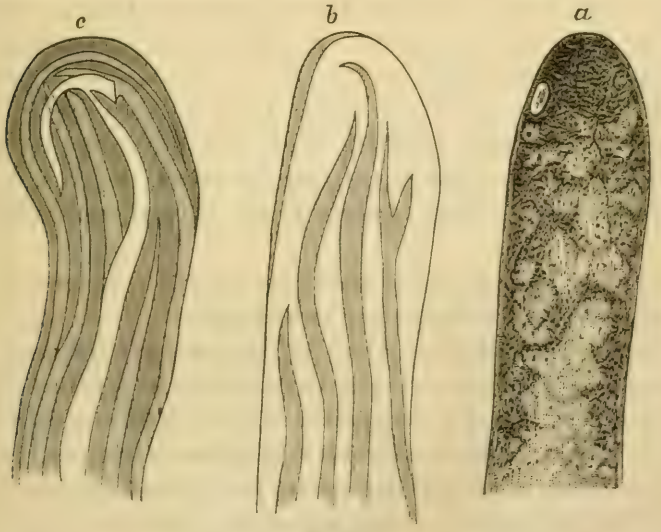


Fig. 8.

Dafs man es bei diesen Bildungen wirklich mit aus der Epidermis der Samenschale hervorgehenden Haarorganen und mit nichts anderem zu thun hat, geht aus der ganzen Entwickelungsgeschichte hervor.

[1] Vergl. auch die Abbildung der Spitze eines solchen Haares in meiner Angewandten Anatomie, p. 259.

Radlkofer wäre auch sicher zu gar keiner anderen Auffassung gekommen, wenn nicht die Thatsache bekannt gewesen wäre, dafs dem Haarüberzuge der Samen oftmals äufserlich noch ein zweites Häutchen aufgelagert wäre, was einige Forscher alsdann für die eigentliche Epidermis hielten. Dies Häutchen, welches man häufig am Hilum beobachtet, ist aber nichts anderes als die dem Samen unmittelbar aufliegende innerste Schicht des Fruchtfleisches, die infolge des — oben als vorhanden nachgewiesenen — starken Druckes des Fruchtfleisches auf die Samenoberfläche und der Rauheit der letzteren beim Herauslösen der Samen aus der Frucht auf jenem bisweilen sitzen bleibt. Ein ganz ähnliches Häutchen, ganz derselben Provenienz, das zu ganz ähnlichen Irrtümern Veranlassung gegeben hatte, habe ich ja auch beim Kakaosamen[1] nachgewiesen.

Die früher als Hilum oder Chalaza gedeutete Erhöhung am Rande, am Ende der Leiste wird durch den darunter liegenden Keimling, speziell durch die keulenförmige Radicula, gebildet. Das Endosperm ist an dieser Stelle etwas vorgewölbt, eine Erscheinung, die man bei sehr vielen Samen wiederfindet.

Der Funiculus der *Strychnos*samen bricht übrigens am Hilum für gewöhnlich, da er sehr zart bleibt, schon beim Herauslösen der Samen aus der Frucht ab. Wo er sich mit herauslöst, zeigt er oft eine beträchtliche Länge, denn er dringt tief in das Fruchtfleisch ein (Fig. 5 u. 6).

Letzteres ist auch an der reifen Frucht noch sehr dünnwandig, enthält sehr kleinkörnige Stärke und auch Strychnin.

Die äufseren Partien der Fruchtschale scheinen denen der Früchte von *Strychnos Ignatii* zu gleichen, die ich zwar nicht selbst untersuchen konnte, die aber von Flückiger und Meyer ausführlich beschrieben worden sind.[2] Auf eine mit zahlreichen Spaltöffnungen besetzte Epidermis folgt ein dünnes Parenchym und alsdann eine Sklereïdenschicht, die aus sehr zahlreichen, zu dichten Gruppen vereinigten, stark verdickten, kurzen Sklereïden gebildet wird.

Erst ziemlich spät, wenn der Same schon fast reif ist, verdicken sich die Cellulosewandungen des Endosperms, die bekanntlich von feinen Plasma-

---

[1] Bau des Kakaosamens, Archiv d. Pharm. 1887, p. 605.

[2] Archiv d. Pharm. 1881, p. 401. Auch den Ignatiussamen fehlt die Raphe, auch bei ihnen liegt das Hilum in der Mitte.

fäden durchzogen sind,[1] stark und die Aleuronkörner (a in Fig. 9) bilden sich aus. Diese letzteren enthalten keine Krystalloide, aber sehr zahlreiche ungleich grofse Globoide. Sie sind ziemlich grofs (20 bis 50 μ), bisweilen erfüllt sogar ein Korn die ganze Zelle oder aber es liegen mehrere von sehr ungleicher Gröfse dicht neben einander, ein grofses neben 3 bis 10 kleineren, sich gegenseitig abplattend (Fig. 9). Oft sind ihre Konturen gelappt, ausgebuchtet, verzogen. Um diese wie alle anderen Aleuronkörner studieren zu können, wird man sich am besten der Methode, die einer meiner Schüler, Herr Dr. Lüdtke, bei unseren Studien erprobt hat,[2] bedienen, d. h. die Schnitte zuvor 24 Stunden in absoluten Alkohol legen. Diese Aleuronkörner sind von allen Beobachtern, auch von Tangl, übersehen worden.

Fig. 9.

Die zierlichen Kotyledonen sind von Prokambiumsträngen durchzogen, die bei der Keimung sich rasch zu Nervengefäfsbündeln entwickeln. Für gewöhnlich sind sie siebenrippig und fiedernervig. Die sieben von der Blattbasis bogenförmig nach der Spitze verlaufenden Rippen sind durch zahlreiche zarte Anastomosen mit einander verbunden. Der bekannte Spalt,[3] der das Endosperm in zwei Hälften teilt, spielt ebenfalls bei der Keimung eine Rolle, indem die Kotyledonen in denselben

[1] Tangl in Pringsheim's Jahrbücher XII, 1880. Die Plasmafäden kann man sich am besten sichtbar machen, wenn man die in absolutem Alkohol gehärteten Schnitte nach einander mit Jodjodkalium und Schwefelsäure behandelt.

[2] Beiträge zur Kenntnis der Aleuronkörner, Inaug.-Dissert., Erlangen 1889, und Pringsheim's Jahrbücher 1889, mit drei Tafeln.

[3] Diese Spaltbildungen hat neuerdings Herr Dr. W. Hirsch, auf meine Veranlassung hin näher studiert (Inaug.-Dissert., Erlangen 1889, mit 2 Tafeln).

hineinwachsen und aus dem sich ihnen dicht anlegenden „Quellgewebe“ die gelösten Reservestoffe, unter denen auch die Cellulose der Wandungen eine Rolle spielt, aufsaugen. Bei der Keimung werden zunächst die Aleuronkörner gelöst, alsdann wird die Membran der Zellen durch Abschmelzen und Korrosion in Auflösung gebracht.

Auch über die Natur der sekundären Wandverdickungen der Endospermzellen ist eine Einigung unter den bisherigen Beobachtern noch nicht erzielt. Ich stelle sie in die Reihe der Schleimmembranen, die ich vor kurzem in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Nadelmann[1] näher studiert habe.

In meiner Angewandten Pflanzenanatomie habe ich bereits daraut hingewiesen, dafs die in Gestalt von Membranverdickungen in den Reservebehältern der Samen abgelagerten Kohlenhydrate nicht nur in Gestalt von Cellulose und Amyloid vorkommen, sondern bisweilen auch den Charakter sowohl echter als auch sog. Celluloseschleime annehmen. Ich habe diesen Schleimen den Namen Membranschleime gegeben. Gehören dieselben zur Gruppe der Celluloseschleime, so geben sie mit Jodschwefelsäure die Cellulosereaktion, gehören sie dagegen zur Gruppe der echten Schleime, so werden sie durch Jodschwefelsäure gelb gefärbt — stets aber zeichnen sie sich durch ein grofses Quellungsvermögen aus. In den *Strychnos*samen haben wir eine Übergangsstufe beider vor uns; denn während einige Samen, ja selbst besondere Zellpartien desselben Samens, die Reaktion echter Schleimmembranen zeigen, geben andere die schönste Blaufärbung mit Jodschwefelsäure, stets ist aber auch eine starke Quellungsfähigkeit zu beobachten, die z. B. bei schwachem Erwärmen der Schnitte in Wasser bis zum Verschwinden des Lumens und Herauspressen des Inhalts fortschreitet, aber schon beim Einlegen derselben in kaltes Wasser bemerkbar wird.[2] Diese starke Quellungsfähigkeit ist besonders in den der Mittellamelle (i in Fig. 9) unmittelbar aufliegenden mittleren Partien der sekundären Membranverdickungsschichten (m in Fig. 9), weniger in der sogenannten tertiären Membran (t in Fig. 9) zu beobachten. Beim Quellen zeigt die Membran eine deutliche Schichtung.

Anhangsweise sei auch der anatomische Bau der Zweige kurz skizziert.

---

[1] Ber. d. d. botan. Ges. 1889, p. 248.

[2] Vergl. auch Tangl a. a. O. Taf. IV.

Ein 4 mm dicker Zweig zeigt folgende Anatomie: Die primäre Rinde ist von einer einreihigen Epidermis mit aufserordentlich stark verdickten Aufsenwänden bedeckt. Schon bevor die Korkbildung beginnt, also im zweiten Jahre, treten bereits in dem subepidermalen Gewebe zahlreiche grofse Lentizellen (s. o. S. 204) auf. Das Gewebe der primären Rinde führt aufsen Chlorophyllkörner, innen Kalkoxalatkristalle, ein lockerer Kranz von Bastzellen schliefst sie nach innen ab. An diesen legt sich auf der Innenseite ein solider Sklereïdencylinder, der aus mehreren Reihen stark verdickter Steinzellen besteht und die von mir beschriebenen Durchbrechungen[1] zeigt. Dann folgt der Siebteil. Diesem Bau der jungen Rinde entspricht der der älteren, den Berg (Warenkunde, S. 197) im allgemeinen zutreffend beschreibt. Der breite Holzkörper besteht aus getüpfelten Gefäfsen, Holzparenchym und zahlreichen sehr dickwandigen Libriformzellen und wird von Markstrahlen radial durchschnitten.

An der Innenseite des Holzkörpers hinter dem Protohadrom findet sich ein zweiter Kreis grofser Siebbündel, die, in der Zahl 18 vorhanden, meistens zu zwei oder drei einander genähert sind und in ihrer Lage den primären Siebteilen entsprechen; zwischen sie schieben sich keilförmige Streifen von Markgewebe ein. *Strychnos nux vomica* bietet also ein schönes Beispiel bicollateraler Bündel.[2]

Die Markzellen sind relativ stark verdickt und reich getüpfelt.

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institute der Universität Marburg.

24. Über Berberisalkaloide.

(Vierte Mitteilung.)

Von Ernst Schmidt.

(Eingegangen den 15. II. 90.)

Vor längerer Zeit machte ich die Beobachtung, dafs der Zusatz von Kalilauge in einer heifsen, wässerigen Lösung des Hydrastinäthyljodids die Abscheidung eines gelb gefärbten, beim Erkalten krystallinisch

[1] Pringsheim's Jahrbücher XVI, p. 313.

[2] Vergl. meine Angew. Anatomie p. 365.

erstarrenden, öligen Liquidums bewirkt. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol konnte dieser neue, den Charakter einer Base tragende Körper in eigentümlich gelb-grün gefärbte Nadeln übergeführt werden, deren Lösungen, abweichend von denen des Ausgangsmaterials, sich durch intensiv grüne Fluorescenz auszeichneten. Über die chemische Natur dieser Base (Äthylhydrastin?) sollten die weiteren Versuche, mit deren Ausführung ich Herrn W. Kerstein und Herrn F. Schmidt betraute, Aufklärung bringen (vergl. diese Zeitschr. 1888, p. 339).

Herr Kerstein stellte hierauf fest, dafs meine Vermutung über die Bildung von Äthylhydrastin aus Hydrastinäthyljodid richtig war, indem er den Nachweis führte, dafs das Hydrastinäthyljodid durch Einwirkung von Kalilauge glatt in Äthylhydrastin übergeht:

$$\underset{\text{Hydrastinäthyljodid.}}{C_{21}H_{21}NO_6 \,.\, C_2H_5J} + KOH = KJ + H_2O + \underset{\text{Äthylhydrastin.}}{C_{21}H_{20}(C_2H_5)NO_6}$$

Diese Untersuchungen bilden einen Teil der Kerstein'schen Inaugural-Dissertation, welche als solche in der Zeitschrift für die ges. Naturwissenschaften 1888, im Auszuge im Chem. Centralblatt 1889 II, 91 zur Publikation gelangte.[1]

Die Resultate, welche Herr F. Schmidt bei dem weiteren Studium des Äthylhydrastins und besonders des Methylhydrastins erzielte, lagen Ende Januar d. J. der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen als Inaugural-Dissertation vor, nachdem dieselben bereits auf der Naturforscher-Versammlung zu Heidelberg zur vorläufigen Mitteilung gelangt waren. Ein Referat hierüber findet sich in dem Tageblatt der Naturforscher-Versammlung, sowie in allen pharmaceutischen und auch in einigen chemischen Zeitschriften, z. B. in der Chemiker-Zeitung 1889 und in dem Chem. Centralblatt 1889 II, 579.[2]

Alle diese Mitteilungen, welche zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Orten den gleichmäfsigen Fortgang der von mir in Aussicht gestellten Hydrastinuntersuchungen bekunden, haben sich zu meiner grofsen Überraschung vollständig der Kenntnis des Herrn M. Freund entzogen. Herr M. Freund und A. Rosenberg fügen daher einer den gleichen Gegenstand (die Alkylhydrastine) behandelnden Abhandlung, welche sich in dem am 24. Februar ausgegebenen Hefte der Berichte der deutschen chem. Gesellschaft befindet, folgende Nachschrift zu:

---

[1] Siehe auch diese Zeitschr. 1890, p. 71.

[2] Siehe auch diese Zeitschr. 1890, p. 72.

„Diese Abhandlung war bereits der Redaktion der Berichte eingereicht, als uns das Februarheft des Archivs der Pharmacie zuging, in welchem sich eine Abhandlung von E. Schmidt und W. Kerstein über das Hydrastin befindet. Wir ersehen daraus, dafs Herr E. Schmidt die alkylierten Hydrastine zum Gegenstande seiner Inaugural-Dissertation (sic! E. S.) gemacht hat, welche uns jedoch bisher unbekannt geblieben ist. Die weitere Untersuchung des stickstofffreien Spaltungsproduktes des Hydrastins ist, da Herr E. Schmidt in derselben Richtung arbeitet, abgebrochen worden. Eine Veröffentlichung der bis jetzt dabei gewonnenen Resultate wird erfolgen, wenn Herr E. Schmidt seine Versuche zum Abschlufs gebracht hat."

Da die Arbeit der Herren M. Freund und A. Rosenberg erst am 10. Februar bei der Redaktion der Berichte eingegangen ist, so mufs das am 1. Februar ausgegebene zweite Archivheft bedauerlicherweise, am Orte der Ausgabe, erst nach 10 Tagen in die Hände der Herren M. Freund und A. Rosenberg gelangt sein.

Ganz abgesehen jedoch von alledem, wäre Herr M. Freund sehr wohl in der Lage gewesen, diese abermalige Kollision zu vermeiden, wenn er es, dem allgemeinen Gebrauch entsprechend, für angemessen gehalten hätte, die von ihm selbst in seinem Aufsatz „Zur Geschichte des Hydrastins"[1] erwähnte Verständigung mit Herrn Will zu beachten. Da nach dieser brieflichen Vereinbarung mit Herrn Will bezüglich der Teilung des gemeinsamen Arbeitsgebietes, Herrn Freund und Will die Untersuchung des Hydrastinins und seiner Derivate, mir und meinen Schülern dagegen das weitere Studium des Hydrastins selbst überlassen bleiben sollte, so war wohl beiden Teilen der Rahmen der weiteren Arbeit zur Genüge vorgezeichnet.

So viel zur „Geschichte des Hydrastins" und zur Ergänzung meiner früheren Bemerkungen.[2]

Aus den nachstehenden Untersuchungen des Herrn F. Schmidt geht zunächst hervor, dafs sich auch das Hydrastinmethyljodid, entsprechend dem Hydrastinäthyljodid, unter der Einwirkung von Kalilauge, glatt in Methylhydrastin verwandelt:

$$\underset{\text{Hydrastinmethyljodid.}}{C_{21}H_{21}NO_6 \,.\, CH_3J} + KOH = KJ + H_2O + \underset{\text{Methylhydrastin.}}{C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6}$$

Methyl- und Äthylhydrastin fungieren als tertiäre Basen, da beide, unter Bildung quaternärer Ammoniumjodide, von neuem Jodalkyl

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 416.

[2] Diese Zeitschrift 1890, 49.

addieren. Wird das hierdurch leicht darstellbare Methylhydrastin-Methyljodid hierauf längere Zeit mit konzentrierter Kalilauge im Wasserbade erhitzt, so zerfällt es glatt in Trimethylamin und in einen stickstofffreien Körper, im Sinne folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Methylhydrastin-Methyljodid.}}{C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 \,.\, CH_3J} + KOH = KJ + \underset{\text{Trimethylamin.}}{N(CH_3)_3} + C_{20}H_{18}O_7$$

Diese Spaltung des Methylhydrastin-Methyljodids in Trimethylamin und einen stickstofffreien Körper stellt sich der von A. W. Hofmann realisierten Überführung des Piperins: $C_5H_{11}N$, und Coniins: $C_8H_{17}N$, in Trimethylamin und Piperylen: C_5H_8, bezüglich Conylen: C_8H_{14}, sowie der von von Gerichten und Schrötter, Hesse und Knorr bewirkten Umwandlung des Morphins: $C_{17}H_{19}NO_3$, in Trimethylamin und die Verbindung $C_{15}H_{10}O_2$ vollständig zur Seite.

Bei der Oxydation der Verbindung $C_{20}H_{18}O_7$ mit Kaliumpermanganat resultieren grofse Mengen von Hemipinsäure, gleichzeitig entsteht jedoch noch eine zweite Säure, deren Untersuchung noch nicht zum Abschlufs gediehen ist. Ich werde hierüber, sowie über die weiteren Versuche, welche zur Charakterisierung der Verbindung $C_{20}H_{18}O_7$ angestellt sind, in einer späteren Abhandlung berichten.

Wird das Hydrastin mit Methylenjodid und mit Äthylenbromid erhitzt, so resultieren Produkte, die in dem Verhalten gegen Kalilauge eine gewisse Ähnlichkeit mit Hydrastinmethyljodid und Hydrastinäthyljodid zeigen (siehe nachstehende Abhandlung).

Wird das Methylhydrastin in Alkohol gelöst, diese Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und letztere dann durch Erwärmen wieder beseitigt, so resultiert beim Erkalten Methylhydrastinalkoholat: $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 \,.\, C_2H_5 \,.\, OH$ in kleinen, hellgelben Krystallen. Der Äthylalkohol ist in diesem Alkoholat ziemlich fest gebunden, da derselbe sowohl in das Molekül des Platindoppelsalzes, als auch in das anderer salzartiger Verbindungen mit eintritt. Wird dagegen das Methylhydrastinalkoholat mit verdünnten Mineralsäuren eingedampft, so geht es unter Abspaltung von Äthylalkohol in Methylhydrastin bezüglich dessen Salze über. Das Methylhydrastinalkoholat stellt sich durch dieses Verhalten dem Methylhydrastinhydrat: $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 + H_2O$ oder $C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7$, zur Seite.

Aus den Mutterlaugen des Methylhydrastinalkoholats resultiert durch Eindampfen derselben ein weiterer Abkömmlung des Methylhydrastins,

das Methylhydrastinhydrat: $C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7 + 2H_2O$. Die gleiche Verbindung wird erhalten, wenn Methylhydrastin mit Wasser anhaltend gekocht, oder wenn Hydrastinmethylhydroxyd aus siedendem Wasser umkrystallisiert, bezüglich im trockenen Zustande auf 100° erhitzt wird. Aus Äthylhydrastin läfst sich in analoger Weise ein Äthylhydrastinhydrat: $C_{21}H_{22}(C_2H_5)NO_7 + 2H_2O$, gewinnen.

Das Methylhydrastinhydrat und das Äthylhydrastinhydrat zeigen sowohl in der Zusammensetzung als auch in der Bildungsweise die gröfste Analogie mit dem von Roser[1] aus Narkotinmethylhydroxyd bezüglich Narkotinäthylhydroxyd dargestellten Pseudonarceïn und Pseudohomonarceïn:

$C_{22}H_{23}NO_7$ Narkotin.	$C_{21}H_{21}NO_6$ Hydrastin.
$C_{22}H_{23}NO_7 . CH_3 . OH$ Narkotinmethylhydroxyd.	$C_{21}H_{21}NO_6 . CH_3 . OH$ Hydrastinmethylhydroxyd.
$C_{22}H_{24}(CH_3)NO_8 + 3H_2O$ Pseudonarceïn.	$C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7 + 2H_2O$ Methylhydrastinhydrat.
$C_{22}H_{23}NO_7 . C_2H_5 . OH$ Narkotinäthylhydroxyd.	$C_{21}H_{21}(C_2H_5)NO_6 . C_2H_5 . OH$ Hydrastinäthylhydroxyd.
$C_{22}H_{24}(C_2H_5)NO_8 + 3H_2O$ Pseudohomonarceïn.	$C_{21}H_{22}(C_2H_5)NO_7 + 2H_2O$ Äthylhydrastinhydrat.

Durch Eindampfen mit verdünnten Mineralsäuren geht das Methylhydrastinhydrat und das Äthylhydrastinhydrat in Methyl- und Äthylhydrastin bezüglich deren Salze über. Wirken diese Säuren dagegen nur in der Kälte unter geeigneten Bedingungen darauf ein, so entstehen Salze der Verbindungen $C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7$ und $C_{21}H_{22}(C_2H_5)NO_7$.

Über Alkyl-Hydrastine und deren Derivate.

Von Dr. Friedrich Schmidt aus Lieme.

Über die Alkylhydrastine finden sich bisher in der Litteratur nur spärliche Angaben von Fr. Wilhelm,[2] Freund und Will[3] und von W. Kerstein[4] vor. Fr. Wilhelm hat das Hydrastinäthyljodid, aus

[1] Annalen d. Chemie 247, 169.
[2] Diese Zeitschr. 1888, p. 339.
[3] Ber. d. d. chem. Ges. XIX, p. 2797 (1886).
[4] Diese Zeitschr. 1890, p. 71.

demselben das entsprechende Chlorid, sowie die entsprechende Ammoniumbase dargestellt. Freund und Will stellten dagegen das Hydrastinmethyljodid dar, behandelten diese Verbindung mit Silberoxyd und erhielten auf diese Weise kleine, bei 236 bis 238° schmelzende Krystalle, welche sie jedoch nicht näher untersuchten.

W. Kerstein hat endlich durch Behandeln des Hydrastinäthyljodids mit Kalilauge Äthylhydrastin erhalten und aus demselben das Gold- und Platindoppelsalz dargestellt.

Bei den nachstehenden Untersuchungen habe ich mich auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Schmidt speziell mit den Abkömmlingen des Hydrastinmethyljodids und des Hydrastinäthyljodids, bezüglich dem hieraus gewonnenen Methyl- und Äthylhydrastin, beschäftigt. Hierbei richtete ich mein Augenmerk besonders darauf, durch Einführung von möglichst viel Methylgruppen in das Molekül des Hydrastins eine glatte Spaltung dieses methylierten Alkaloids in eine tertiäre Aminbase und einen stickstofffreien Körper zu ermöglichen.

Das für die nachstehenden Untersuchungen verwendete Hydrastin wurde von E. Merck in Darmstadt bezogen. Da dasselbe noch etwas gelb gefärbt war, so reinigte ich es zunächst durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Der Schmelzpunkt des auf diese Weise erhaltenen, vollkommen farblosen Alkaloids lag, in Übereinstimmung mit den früheren Angaben, bei 132°. Die Elementaranalysen des bei 100° getrockneten Hydrastins führten zu der Formel $C_{21}H_{21}NO_6$.

I. 0,1781 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,4316 g CO_2 und 0,0892 g H_2O.

II. 0,2036 g gaben 0,4912 g CO_2 und 0,1000 g H_2O.

III. 0,2668 g Substanz lieferten nach der Methode von Kjeldahl (es wurden 6,9 ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäure durch das gebildete Ammoniak gesättigt) 0,00966 g Stickstoff.

IV. 0,3960 g in gleicher Weise behandelt lieferten 0,01316 g Stickstoff (es wurden 9,4 ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäure gesättigt).

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{21}H_{21}NO_6$:
C	66,08	65,79	—	—	65,79 Proz.
H	5,56	5,45	—	—	5,48 „
N	—	—	3,62	3,32	3,63 „

Hydrastinmethyljodid:

$C_{21}H_{21}NO_6 . CH_3J.$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 30 g fein zerriebenes Hydrastin in einer Druckflasche mit überschüssigem Jodmethyl übergossen und das Gemisch hierauf 4 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Die Einwirkung beider Verbindungen auf einander begann unter Wärmeentwickelung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Nachdem ich den Überschufs von Jodmethyl abdestilliert hatte, löste ich die zurückbleibende weifse Masse in siedendem Alkohol und reinigte die beim Abkühlen dieser Lösung erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel.

Das Hydrastinmethyljodid bildet farblose, zu Büscheln geordnete, nadelförmige oder prismatische Krystalle. In Wasser ist dasselbe schwer, in Alkohol etwas leichter löslich. Die Krystalle des Hydrastinmethyljodids enthalten kein Krystallwasser; sie sintern bei 197° zusammen und schmelzen bei 202 bis 205°. Freund und Will (l. c.) fanden den Schmelzpunkt des Hydrastinmethyljodids bei 208°.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab folgende Prozentzahlen:

I. 0,2282 Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,4218 g CO_2 und 0,1031 g H_2O.

II. 0,2383 g lieferten nach der Methode von Kjeldahl 0,0063 g Stickstoff (es wurden 4,5 ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäure gesättigt).

III. 0,1737 g ergaben durch direkte Fällung der wässerigen, mit Salpetersäure angesäuerten Lösung mit Silbernitrat 0,0765 g Jodsilber.

IV. 0,3306 g lieferten in gleicher Weise 0,1471 g Jodsilber.

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{21}H_{21}NO_6CH_3J$:
C	50,41	—	—	—	50,28 Proz.
H	5,01	—	—	—	4,57 „
N	—	2,64	—	—	2,66 „
J	—	—	23,80	24,04	24,18 „

Die gefundenen Werte führen somit zu der bereits von Freund und Will acceptierten Formel $C_{21}H_{21}NO_6 . CH_3J$.

Hydrastinmethylchlorid:

$C_{21}H_{21}NO_6 . CH_3Cl.$

Um das Hydrastinmethylchlorid darzustellen, löste ich ungefähr 5 g Hydrastinmethyljodid in Wasser, verdünnte diese Lösung, setzte derselben

überschüssiges Chlorsilber zu und erwärmte die Mischung, um die Einwirkung des Chlorsilbers zu beschleunigen. Nachdem eine abfiltrierte Probe der Flüssigkeit keine Jodreaktion mehr ergab, wurde dieselbe filtriert und das zurückbleibende Chlor- und Jodsilber gut ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate dampfte ich alsdann auf ein kleines Volumen ein und stellte diese konzentrierte Lösung über Schwefelsäure zur Krystallisation. Die Lösung trocknete jedoch nur zu einer amorphen, gummiartigen, grünschillernden Masse ein. Da letztere auch weder durch Schichten ihrer alkoholischen Lösung mit Äther, noch durch freiwilliges Verdunstenlassen ihrer Lösung in Wasser krystallisiert erhalten werden konnte, so stellte ich daraus durch Fällung mit Goldchlorid und Platinchlorid im Überschufs das entsprechende Gold- und Platindoppelsalz dar.

Golddoppelsalz des Hydrastinmethylchlorids:

$C_{21}H_{21}NO_6CH_3Cl \,.\, AuCl_3$.

Das Golddoppelsalz des Hydrastinmethylchlorids schied sich zunächst als amorphes, hellrotes Pulver ab, jedoch konnte dasselbe durch Lösen in möglichst wenig heifsem, mit Salzsäure stark angesäuertem Wasser in feine, gelbrote Nadeln übergeführt werden. Letztere erwiesen sich als wasserfrei; sie schmolzen bei 183 bis 184°. Die Goldbestimmung des bei 100° getrockneten Doppelsalzes ergab folgende Zahlen:

I. 0,2865 g Substanz lieferten 0,0767 g Gold.
II. 0,2662 g gaben 0,0710 g Gold.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{21}H_{21}NO_6CH_3Cl \,.\, AuCl_3$:
Au	26,77	26,67	26,65 Proz.

Platindoppelsalz des Hydrastinmethylchlorids:

$(C_{21}H_{21}NO_6CH_3Cl)_2PtCl_4$.

Das Platindoppelsalz des Hydrastinmethylchlorids schied sich ebenfalls nur in hellgelben, amorphen Flocken ab, die zur weiteren Reinigung zunächst mit der Saugpumpe abgesaugt und dann in salzsäurehaltigem, heifsem Wasser gelöst wurden. Jedoch auch beim Erkalten dieser Lösung schied sich dieses Doppelsalz ebenfalls nur amorph wieder ab. Das auf diese Weise erhaltene krystallwasserfreie Doppelsalz besitzt eine gelbe Farbe; der Schmelzpunkt desselben liegt bei 204 bis 205°.

Die Platinbestimmung des bei 100° getrockneten Doppelsalzes gab folgende Werthe:

I. 0,1726 g Substanz lieferten 0,0277 g Platin.
II. 0,1220 g ergaben 0,0194 g Platin.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$(C_{21}H_{21}NO_6CH_3Cl)_2PtCl_4$:
Pt	16,04	15,90	16,16 Proz.

Die bei der Analyse des Gold- und Platindoppelsalzes des Hydrastinmethylchlorids gefundenen Prozentzahlen beweisen, dafs sich das Chlorsilber mit dem Hydrastinmethyljodid im Sinne der Gleichung:

$$C_{21}H_{21}NO_6CH_3J + AgCl = C_{21}H_{21}NO_6CH_3Cl + AgJ$$

umgesetzt hat.

Hydrastinmethylammoniumhydroxyd:
$C_{21}H_{21}NO_6 . CH_3 . OH + H_2O$.

Zur Darstellung des Hydrastinmethylammoniumhydroxyds wurden 5,0 Hydrastinmethyljodid in heifsem Wasser gelöst und die auf etwa 30° abgekühlte Lösung so lange mit feuchtem Silberoxyd versetzt, als eine abfiltrierte Probe der Flüssigkeit noch eine Jodreaktion ergab. Einen Überschufs von Silberoxyd suchte ich hierbei möglichst zu vermeiden. Nachdem alles Jod ausgefällt war, wurde die Flüssigkeit von dem Jodsilber abfiltriert, das letztere gut ausgewaschen, die vereinigten Filtrate bei mäfsiger Wärme auf ein kleines Volumen eingedampft und schliefslich über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht. Schon am folgenden Tage hatten sich in der Flüssigkeit kleine, derbe Krystalle von noch gelber Farbe ausgeschieden, die jedoch durch Umkrystallisieren aus Wasser leicht farblos erhalten werden konnten. Wird das Hydrastinmethylammoniumhydroxyd jedoch in kochendem Wasser gelöst, so entsteht durch Molekularumlagerung ein neuer Körper, das Methylhydrastinhydrat, auf welchen ich später noch zurückkommen werde. Dieselbe Molekularumlagerung tritt ein, wenn die Ammoniumbase bei 100° getrocknet wird. Der Schmelzpunkt des lufttrockenen Hydrastinmethylammoniumhydroxyds liegt bei 214 bis 215°. Die Analyse der lufttrockenen Verbindung ergab folgende Prozentzahlen:

I. 0,1479 g Substanz gaben beim Verbrennen 0,3303 g CO_2 und 0,0847 g H_2O.
II. 0,1635 g gaben 0,3654 g CO_2 und 0,0948 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{21}H_{21}NO_6 . CH_3 . OH + H_2O$:
C	60,90	60,95	60,97 Proz.
H	6,36	6,44	6,23 „

Der aus dem Hydrastinmethyljodid durch Einwirkung von Silberoxyd erhaltenen Ammoniumbase kommt somit die Formel:

$$C_{21}H_{21}NO_6 . CH_3 . OH + H_2O$$

zu.

I. Methylhydrastin:

$C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6$.

Kerstein (l. c.) hat durch Einwirkung von einem Aquivalent Ätzkali auf Hydrastinäthyljodid in heifser, wässeriger Lösung Äthylhydrastin dargestellt. Es schien daher von Interesse zu sein, festzustellen, ob das Hydrastinmethyljodid bei gleicher Behandlung eine entsprechende Methylverbindung liefern würde. Zu diesem Zwecke wurden daher 20.0 Hydrastinmethyljodid in heifsem Wasser gelöst und die heifse Lösung mit 38.1 ccm Normalkalilauge, einem Äquivalent KOH entsprechend, versetzt. Es schied sich hierdurch sofort ein gelbes Öl ab, welches beim Erkalten alsbald zu einer gelben, festen Masse erstarrte. Dieselbe wurde hierauf zerrieben und so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat kein Jod mehr nachgewiesen werden konnte. Der neue Körper löste sich leicht in Alkohol, Essigäther und Methylalkohol mit prachtvoll grüner Fluorescenz auf. Einen Teil desselben löste ich daher, behufs weiterer Reinigung, in möglichst wenig heifsem, absoluten Alkohol auf und erhielt hierdurch beim Erkalten dieser Lösung kleine, gelbe, grünschillernde Nadeln, deren Menge sich am folgenden Tage noch bedeutend vermehrt hatte. Ein anderer Teil des Reaktionsproduktes wurde durch Umkrystallisieren aus Essigäther in schön gelben, glänzenden, derben Nadeln erhalten. Sowohl die aus absolutem Alkohol, als auch die aus Essigäther erhaltenen Krystalle erwiesen sich als wasserfrei: sie schmolzen bei 156 bis 157°.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Daten:

I. 0,2032 g Substanz lieferten beim Verbrennen 0,4923 g CO_2 und 0,1119 g H_2O.

II. 0,2244 g gaben 0,5479 g CO_2 und 0,1146 g H_2O.

III. 0,4583 g wurden nach der Methode von Kjeldahl behandelt. Das gebildete Ammoniak verbrauchte zur Sättigung 11,7 ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäure = 3,57 Proz. N.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6$:
C	66,07	66,59	—	66,49 Proz.
H	6,11	5,67	—	5,79 „
N	—	—	3,57	3,52 „

Analyse I wurde von den aus Alkohol, Analyse II und III von den aus Essigäther erhaltenen Krystallen ausgeführt. Nach den vorstehenden analytischen Belegen ist dem neuen Körper die Formel $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6$ zuzuertheilen.

Die Kalilauge hat somit im Sinne der Gleichung:

$$C_{21}H_{21}NO_6CH_3J + KOH = C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 + KJ + H_2O$$

auf das Hydrastinmethyljodid eingewirkt.

Methylhydrastinplatinchlorid:

$[C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6HCl]_2PtCl_4$.

Das Methylhydrastinplatinchlorid wird in Gestalt gelber, amorpher Flocken erhalten, wenn das in salzsäurehaltigem Wasser gelöste Methylhydrastin mit Platinchlorid im Überschufs versetzt wird. Der Schmelzpunkt des bei 100° getrockneten Doppelsalzes liegt bei 199 bis 200°. — Die Analyse desselben ergab folgende Zahlen:

I. 0,2246 g lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht 0,0076 g H_2O.

II. 0,2605 g verloren in gleicher Weise getrocknet 0,0090 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$[C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$:
H_2O	3,38	3,45	2,90 Proz.

Der Wassergehalt ist demnach für obige Formel etwas zu hoch gefunden. Da aber nur ein amorphes Pulver vorlag, so dürfte dies von keiner Bedeutung sein.

I. 0,2388 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,3785 g CO_2 und 0,0913 g H_2O.

II. 0,2159 g bei der gleichen Temperatur getrocknet, gaben 0,3415 g CO_2 und 0,0794 g H_2O.

III. 0,2170 g in gleicher Weise getrocknet, lieferten 0,0352 g Platin.

IV. 0,2515 g des ebenfalls bei 100° getrockneten Körpers hinterliefsen 0,0408 g Platin.

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$[C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6HCl]_2PtCl_4$:
C	43,22	43,13	—	—	43,87 Proz.
H	4,24	4,08	—	—	3,98 „
Pt	—	—	16,22	16,22	16,16 „

Dem lufttrocknen Platindoppelsalz kommt somit die Formel: $[C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6HCl]_2PtCl_4+2H_2O$ zu.

Methylhydrastingoldchlorid.

Um das Methylhydrastingoldchlorid darzustellen, setzte ich zu einer Lösung von Methylhydrastin in salzsäurehaltigem Wasser einen Überschufs von Goldchlorid. Es entstand hierdurch sofort ein schmutzig gelber, flockiger Niederschlag, welcher nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen ein dunkelgelbes Pulver bildete. Aus heifsem, stark salzsäurehaltigem, verdünntem Alkohol wurde das Golddoppelsalz in kleinen, braunroten, bei 205 bis 206° schmelzenden Nadeln erhalten. Die verschiedenen Goldbestimmungen, welche ich mit dem zweimal dargestellten Doppelsalze ausführte, fielen sonderbarerweise viel zu niedrig aus. Zu jeder Bestimmung wurde die Substanz bei 100° getrocknet. Analyse I und II wurden von dem nicht umkrystallisierten, Analyse III und IV dagegen von dem umkrystallisierten Doppelsalze ausgeführt.

I. 0,3738 g Substanz gaben 0,0649 g Gold.
II. 0,3096 g lieferten 0,0564 g Gold.
III. 0,2936 g hinterliefsen 0,0495 g Gold.
IV. 0,1769 g ergaben 0,0296 g Gold.

	Gefunden:				Berechnet für:
	I.	II.	III.	IV.	$C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6HCl\,.\,AuCl_3$:
Au	17,36	18,21	16,85	16,73	26,65 Proz.

Der geringe Goldgehalt dieses Doppelsalzes ist um so auffälliger, als Kerstein (l. c.) in dem aus Äthylhydrastin dargestellten Golddoppelsalze 26,16 und 26,20 Proz. Gold fand.

Berechnet für
$C_{21}H_{20}(C_2H_5)NO_6HCl\,.\,AuCl_3$:
Au 26,20 Proz.

Die bei dem umkrystallisierten Doppelsalze gefundenen Werte würden dagegen sehr gut für eine Verbindung von der Formel: $[C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6HCl]_2AuCl_3$ stimmen, welche 16,77 Proz. Au verlangt.

Saures schwefelsaures Methylhydrastin:

$C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 . H_2SO_4$.

Das Methylhydrastin löst sich sehr leicht in verdünnter Schwefelsäure, und zwar mit gelbgrüner Farbe auf. Wird eine derartige Lösung zur Trockne eingedampft, so bleibt zunächst eine harzige, grün schillernde Masse zurück, welche allmälig gelb und krystallinisch wird. Dieser gelbe Rückstand löst sich ziemlich schwer in siedendem Alkohol. Die alkoholische Lösung besitzt eine schön gelbgrüne Farbe und zeigt eine prachtvoll grüne Fluorescenz. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich das Salz in feinen, gelben, wasserfreien Nadeln ab. Die Schwefelsäurebestimmung des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Werthe:

I. 0,4833 g Substanz lieferten 0,2224 g $BaSO_4$.
II. 0,5502 g ergaben 0,2506 g $BaSO_4$.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 . H_2SO_4$:
H_2SO_4	19,35	19,15	19,79 Proz.

Da die Schwefelsäurebestimmung des nach der oben beschriebenen Methode dargestellten Salzes etwas zu niedrig ausgefallen war, so stellte ich dasselbe noch einmal auf folgende Weise dar: Das Methylhydrastin wurde zu diesem Zwecke in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung mit einem Überschufs von mit Alkohol verdünnter Schwefelsäure versetzt. Das schwefelsaure Salz fiel hierdurch sofort als gelbes, krystallinisches Pulver aus. Dasselbe wurde abgesaugt und mit wenig absolutem Alkohol ausgewaschen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol resultierte dieses Salz ebenfalls in schön gelben Nadeln.

0,6880 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,3259 g $BaSO_4$.

Gefunden:		Berechnet für $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 . H_2SO_4$:
H_2SO_4	19,91	19,79 Proz.

Das analysierte Salz dürfte somit als saures schwefelsaures Methylhydrastin anzusprechen sein.

Neutrales schwefelsaures Methylhydrastin:

$[C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6]_2H_2SO_4$.

Das neutrale schwefelsaure Salz des Methylhydrastins wird erhalten, wenn man Methylhydrastin in möglichst wenig verdünnter Schwefel-

säure löst und dann mit dieser Lösung wie bei der ersteren Darstellungsmethode des sauren Salzes verfährt. — Aus heifsem Alkohol scheidet sich das neutrale Methylhydrastinsulfat in schön gelben Blättchen ab. Dieselben sind in Alkohol schwer, dagegen in Wasser leicht löslich. Die alkoholische Lösung des Salzes zeigt ebenfalls eine schön grüne Fluorescenz. — Dasselbe enthält kein Krystallwasser. Die Analysen wurden mit dem bei 100° getrockneten Körper ausgeführt.

I. 0,2393 g Substanz gaben beim Verbrennen 0,5108 g CO_2 und 0,1200 H_2O.
II. 0,4798 g lieferten 0,1276 g $BaSO_4$.

	Gefunden:		Berechnet für $[C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6]_2H_2SO_4$:
	I.	II.	
C	58,21	—	59,19 Proz.
H	5,57	—	5,38 „
H_2SO_4	—	11,18.	10,98 „

Der Umstand, dafs für die Formel $[C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6]_2H_2SO_4$ etwas zu wenig Kohlenstoff und etwas zu viel Schwefelsäure gefunden wurde, dürfte darin eine Erklärung finden, dafs sich dem neutralen Sulfat bei der Darstellung leicht etwas saures Sulfat beimengt.

Salzsaures Methylhydrastin:
$C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 . HCl + H_2O$.

Das Methylhydrastin wurde zur Darstellung dieses Salzes in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der gelbe Rückstand mit heifsem Alkohol aufgenommen. — Das Methylhydrastinhydrochlorid schied sich alsdann beim Erkalten der grün fluorescierenden alkoholischen Lösung in feinen, gelben Nadeln ab. Dieselben sind in Wasser leicht, dagegen in Alkohol ziemlich schwer löslich. Der Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Verbindung lag bei 233 bis 234°. Die Analyse derselben ergab folgende Werte:

0,2545 g der lufttrockenen Substanz verloren beim Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht 0,0100 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6HCl + H_2O$:
H_2O 3,92	3,98 Proz.

0,2597 g des bei 100° getrockneten Körpers gaben nach der Methode von Carius 0,0860 AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 . HCl$:
HCl 8,42	8,42 Proz.

Dem lufttrockenen salzsauren Methylhydrastin kommt somit der Ausdruck $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6HCl + H_2O$ zu.

Salpetersaures Methylhydrastin:

$C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 . HNO_3$.

Das salpetersaure Methylhydrastin erhielt ich durch Versetzen einer Lösung von Methylhydrastin in absolutem Alkohol mit Salpetersäure bis zur sauren Reaktion. Dasselbe schied sich hierbei sofort als gelbes, krystallinisches Pulver ab. Das Salz wurde auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen und aus verdünntem, heifsem Alkohol umkrystallisiert. Aus dieser gelb gefärbten und grün fluorescierenden Lösung krystallisierte das Methylhydrastinnitrat beim Erkalten in feinen, gelben Nadeln. Dieselben enthalten kein Krystallwasser und schmelzen bei 230 bis 231°. Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Prozentzahlen:

I. 0,2070 g Substanz lieferten beim Verbrennen 0,4402 g CO_2 und 0,1003 g H_2O.
II. 0,2019 g gaben 0,4262 g CO_2 und 0,0946 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6HNO_3$:
C	57,99	57,56	57,39 Proz.
H	5,38	5,20	5,21 „

Die vorstehenden Daten führen somit zu der Formel

$C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 . HNO_3$.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, dafs die Salze des Methylhydrastins durch eine gelbe Farbe und durch eine starke Fluorescenz ihrer Lösungen ausgezeichnet sind, wogegen die früher von Kerstein beschriebenen Salze des Hydrastins ungefärbt sind und in ihren Lösungen entweder gar keine oder doch nur eine sehr schwache Fluorescenz zeigen.

Methylhydrastinmethyljodid:

$C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 . CH_3J$.

Um die Frage zu entscheiden, ob dem Methylhydrastin der Charakter einer primären, sekundären oder tertiären Base zukommt, wurden 10 g der fein zerriebenen Verbindung in einer Druckflasche mit einem Überschufs von Jodmethyl 4 Stunden lang im Wasserbade

erhitzt. Die Einwirkung des Jodmethyls begann unter Wärmeentwickelung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das Reaktionsprodukt reinigte ich durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol. Die alkoholische Lösung desselben besafs ebenfalls eine prachtvoll grüne Fluorescenz. Aus derselben schied sich der neue Körper in gut ausgebildeten, gelben, etwas grün schillernden prismatischen Krystallen ab. Dieselben waren in Wasser schwer, in Alkohol etwas leichter löslich. In Essigäther sind sie fast vollständig unlöslich. Krystallwasser enthalten sie nicht. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 250 bis 251°. Die Jodbestimmung des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

I. 0,7259 g Substanz lieferten bei direkter Fällung mit Silbernitrat 0,3128 g AgJ.
II. 0,5621 g gaben in gleicher Weise 0,2464 g AgJ.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 . CH_3J$.
J	23,28	23,68	23,56 Proz.

Die vorstehenden Daten führen somit zu der Formel

$$C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 . CH_3J.$$

Das Methylhydrastin dürfte daher ebenso wie das Hydrastin selbst als eine tertiäre Base anzusprechen sein. Die dem Methylhydrastinmethyljodid entsprechende Ammoniumbase habe ich allerdings nicht im krystallisierten Zustande dargestellt. Ich zweifle jedoch nicht, dafs dieselbe in dem Produkte vorlag, welches ich durch Behandeln des Methylhydrastinmethyljodids mit Silberoxyd zu einem der folgenden Versuche dargestellt habe.

Verhalten von Hydrastin gegen salpetrige Säure.

Da nach den vorstehenden Beobachtungen noch immer die Möglichkeit vorlag, dafs das Hydrastin nur eine sekundäre Base sei, obschon dies mit den Versuchen von Fr. Wilhelm, Freund und Will, sowie mit einigen der von mir erzielten Resultate im Widerspruch stehen würde, so hielt ich es für wünschenswert, das Verhalten des Hydrastins gegen salpetrige Säure, über welches sich in der Litteratur bis jetzt keine Angaben finden, zu studieren. Zu diesem Zwecke wurden 3 g Hydrastin in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit einem Überschufs von salpetrigsaurem Natron versetzt. Aus dieser Mischung schied sich alsbald eine braune, in verdünntem salzsäurehal-

tigem Alkohol leicht lösliche, harzige Masse ab. Dieselbe wurde, behufs weiterer Reinigung und näherer Charakterisierung, in salzsäurehaltigem verdünnten Alkohol gelöst und diese Lösung mit Platinchlorid gefällt. Es entstand hierdurch ein flockiger, gelber Niederschlag. Die mit dem ursprünglichen Reaktionsprodukte und mit diesem Doppelsalze ausgeführte Liebermann'sche Nitrosoreaktion ergab ein negatives Resultat. Das Doppelsalz verlor bei 100° kein Krystallwasser. Die Platinbestimmung der bei 100° getrockneten Verbindung führte zu folgenden Zahlen:

0,2348 g Substanz lieferten 0,0384 g Platin.

Gefunden:
Pt 16,35 Proz.

Berechnet für $(C_{21}H_{21}NO_6HCl)_2PtCl_4$:	Berechnet für $(C_{21}H_{20}(NO)NO_6HCl)_2PtCl_4$:
Pt 16,54	15,74 Proz.

Durch diese Versuche wird somit von Neuem bestätigt, dafs dem Hydrastin thatsächlich der Charakter einer tertiären Base zukommt, wie dies Fr. Wilhelm (l. c.) auf andere Weise bereits früher nachgewiesen hat.

Oxydation des Methylhydrastins mit Braunstein und Schwefelsäure.

Fr. Wilhelm hat das Hydrastin durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure in Opiansäure und Hydrastinin gespalten. Freund und Will (l. c.) haben die gleiche Spaltung mit verdünnter Salpetersäure bewirkt. Es mufste daher von Interesse sein, festzustellen, ob sich das Methylhydrastin unter den gleichen Bedingungen entsprechend dem Hydrastin verhalten würde.

3 g Methylhydrastin wurden zu diesem Zwecke in Schwefelsäure gelöst und hierauf in die kochende Flüssigkeit 4,5 g fein gepulverter Braunstein eingetragen. Das Gemisch erhitzte ich alsdann so lange, bis sich kein Sauerstoff mehr entwickelte. Die vom überschüssigen Braunstein abfiltrierte Lösung dampfte ich auf ein kleines Volumen ein und schüttelte dieselbe dann mit Äther aus. Nach dem Abdestillieren des Äthers von den vereinigten Auszügen blieben schwach bräunlich gefärbte Krystalle zurück. Dieselben wurden zur weiteren Reinigung in Wasser gelöst und diese Lösung mit Tierkohle entfärbt.

Die entfärbte Lösung dampfte ich alsdann auf ein kleines Volumen ein und überliefs sie schliefslich über Schwefelsäure der Krystallisation. Schon am folgenden Tage hatten sich farblose, nadelförmige Krystalle in reichlicher Menge ausgeschieden, deren Äufseres und Verhalten mit dem der Hemipinsäure übereinstimmte. Der Schmelzpunkt des bei 100° getrokneten Körpers lag bei 162°.

Die Krystalle verloren bei 100° 14,74 Proz. Wasser.

0,2086 g der bei 100 getrockneten Substanz gaben beim Verbrennen 0,4079 g CO_2 und 0,0827 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6$:
C 53,33	53,09 Proz.
H 4,40	4,42 „

Die gewonnenen Krystalle bestanden also aus Hemipinsäure:

$$C_{10}H_{10}O_6 + 2H_2O.$$

Der mit Äther ausgeschüttelte Rückstand wurde zur Isolierung der weiteren Oxydationsprodukte mit Platinchlorid versetzt. Es schied sich hierdurch jedoch nur eine geringe Menge eines flockigen, braungelben Niederschlages ab. Um denselben zu reinigen, löste ich ihn in salzsäurehaltigem Wasser und fällte das Platin mit Schwefelwasserstoff aus. Das Filtrat vom Schwefelplatin wurde alsdann durch Eindampfen vom Schwefelwasserstoff befreit und die genügend konzentrierte Lösung hierauf von neuem mit Platinchlorid gefällt. Das jetzt rein gelb ausfallende Platinsalz konnte durch Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem, heifsem Wasser in kleine gelbe Blättchen verwandelt werden. Dieselben verloren bei 100° kein Wasser. Der Schmelzpunkt dieses Doppelsalzes lag bei 208°.

0,1207 g der bei 100° getrockneten Substanz hinterliefsen 0,0186 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für $[C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7HCl]_2PtCl_4$:
Pt 15,41	15,41 Proz.

Ein Teil des Methylhydrastins war somit unoxydiert geblieben und hatte sich durch Aufnahme von Wasser in das im Nachstehenden beschriebene Methylhydrastinhydrat verwandelt, mit dessen Platinsalz die analysierte Verbindung sowohl in dem Äufsern als auch in dem Schmelzpunkte, den Löslichkeitsverhältnissen und in der Zusammensetzung übereinstimmte.

Zum Nachweis weiterer Oxydationsprodukte des Methylhydrastins wurden alsdann die vereinigten Filtrate obiger Platinniederschläge mit Kalilauge übersättigt und erwärmt. Hierbei konnte sehr deutlich ein ammoniakalischer Geruch wahrgenommen werden. Zur Darstellung eines Platinsalzes war die Menge des entwickelten Gases jedoch leider zu gering.

Das Methylhydrastin war somit bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure nicht, entsprechend der Spaltung des Hydrastins in Hydrastinin und Opiansäure, in Methylhydrastinin und Opiansäure übergeführt worden, da als Oxydationsprodukte nur Hemipinsäure und eine flüchtige Base nachgewiesen werden konnten. Ein Teil des Alkaloids war dagegen der Oxydation entgangen.

Oxydation des Methylhydrastins mit Salpetersäure.

Zur Ausführung dieses Oxydationsversuches erwärmte ich 5 g Methylhydrastin mit 25 ccm Salpetersäure von 1,3 spez. Gewicht und 12 ccm Wasser 5 Stunden lang im Wasserbade auf 50 bis 60°. Trotzdem ich die obige Temperatur genau innehielt, entwickelte sich doch hierbei ziemlich viel Kohlensäureanhydrid. Nachdem das Oxydationsgemisch erkaltet war, wurde es so lange mit Äther ausgeschüttelt, bis nichts mehr in denselben hineinging. Den nach dem Abdestillieren der vereinigten ätherischen Flüssigkeiten zurückbleibenden krystallinischen Rückstand nahm ich mit Wasser auf, dampfte die erhaltene, zuvor filtrierte Lösung auf ein kleines Volumen ein und stellte dieselbe über Schwefelsäure zur Krystallisation. Nach einigen Tagen hatte sich auch hier eine reichliche Menge von fast farblosen, nadelförmigen Krystallen ausgeschieden, deren Äufseres und Schmelzpunkt, welcher bei 162° lag, mit dem der Hemipinsäure übereinstimmte. Um die erhaltenen Krystalle noch weiter mit Hemipinsäure zu identifizieren, führte ich einen Teil derselben in das Anhydrid über. Zu diesem Zwecke erhitzte ich die Krystalle in einem trockenen Reagenzglase eine halbe Stunde lang im Glycerinbade auf 170°, wodurch sich ein Teil des gebildeten Anhydrids in langen, farblosen Nadeln an dem kälteren Teil des Reagensglases ansetzte. Die am Boden des Reagenzglases zurückbleibende Schmelze wurde, im Verein mit dem Sublimate in heifsem, absolutem Alkohol gelöst. Diese Lösung fluorescierte schön blau. Beim Erkalten derselben schied sich das Anhydrid in feinen, farblosen Nadeln ab. Der Schmelzpunkt derselben, welcher bei 165 bis 166° lag, stimmte mit dem des Hemipinsäureanhydrids überein.

Die Wasserbestimmung der ursprünglichen Krystalle ergab folgende Werthe:

0,8974 g Substanz verloren bei 100° 0,1267 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6 + 2H_2O$:
H_2O 14,11	13,74 Proz.

Die aus den Oxydationsprodukten des Methylhydrastins mit Salpetersäure erhaltenen Krystalle bestanden somit aus Hemipinsäure: $C_6H_{10}O_6 + 2H_2O$.

Der mit Äther ausgeschüttelte saure Rückstand wurde hierauf zur Isolierung der weiteren Oxydationsprodukte mit Kalilauge übersättigt und dann mit Chloroform ausgeschüttelt. Da das Chloroform jedoch nur sehr wenig aufnahm, so machte ich die restierende Flüssigkeit mit Salzsäure wieder sauer und versetzte sie mit einem Überschufs von Goldchlorid. Der hierdurch entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Eine von demselben ausgeführte Goldbestimmung ergab jedoch nur Werte, welche dem Goldgehalte des Methylhydrastingoldchlorids sehr nahe kommen.

0,2073 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz hinterliefsen 0,0585 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6HClAuCl_3$:
Au 28,22	26,65 Proz.

Methylhydrastiningoldchlorid verlangt 36,18 Proz. Au.

Um dieses Goldsalz zu charakterisieren, löste ich es in salzsäurehaltigem Wasser, fällte aus dieser Lösung das Gold mit Schwefelwasserstoff aus, filtrierte das Schwefelgold ab, verjagte den Schwefelwasserstoff und versetzte die auf ein kleines Volumen eingeengte Flüssigkeit mit Platinchlorid. Es entstand hierdurch ein geringer gelber Niederschlag. Da die Menge desselben nicht genügte, um ihn noch weiter zu reinigen, so wurde direkt eine Platinbestimmung von derselben ausgeführt. Der gefundene Platingehalt kam ebenfalls dem des Methylhydrastinplatinchlorids sehr nahe.

0,1890 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,0334 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für $[C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6HCl]_2PtCl_4$:
Pt 17,67	16,16 Proz.

Methylhydrastininplatinchlorid verlangt 23,85 Proz. Platin. Wenn die bei der Platin- und Goldbestimmung gefundenen Werte für das Platin- bezw. Goldsalz des Methylhydrastins auch etwas zu hoch gefunden waren, so dürften dieselben doch immerhin beweisen, dafs auch hier ein Teil des Methylhydrastins der Oxydation entgangen war. Die mit Äther, Chloroform und Goldchlorid behandelte Lauge wurde schliefslich, um auf weitere Oxydationsprodukte zu prüfen, mit Essigäther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des letzteren blieb jedoch nur eine geringe Menge kleiner, farbloser Nadeln zurück, welche durch ihren bei 100° liegenden Schmelzpunkt und ihr Verhalten gegen Kalksalze als Oxalsäure erkannt wurden.

Die mit Essigäther ausgeschüttelte Flüssigkeit erwärmte ich sodann mit einem Überschufs von Ätzkalk. Da hierbei ein ammoniakalischer Geruch auftrat, so wurde die Mischung längere Zeit am Rückflufskühler, welcher mit einem, verdünnte Salzsäure enthaltenden Kugelapparat verbunden war, gekocht. Während des Kochens wurde ein kohlensäurefreier Luftstrom durch die siedende Flüssigkeit geleitet, um die ausgetriebene Aminbase in die Salzsäure überzuführen. Nachdem die Gasentwickelung beendet war, dampfte ich die vorgelegte Salzsäure mit Platinchlorid ein, befreite den Rückstand mit Äther-Alkohol vom überschüssigen Platinchlorid und krystallisierte ihn dann aus salzsäurehaltigem Wasser um. Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle waren nicht einheitlich. Ein Teil derselben gab sich durch die Krystallform und die Unschmelzbarkeit als Platinsalmiak zu erkennen, wogegen der Schmelzpunkt des anderen Teils der Krystalle bei 200° lag. Die Menge des bei 200° schmelzenden Platinsalzes genügte leider nicht für eine Platinbestimmung. Der Schmelzpunkt und das Äufsere der Krystalle liefsen jedoch eine gewisse Ähnlichkeit mit Dimethylaminplatinchlorid nicht verkennen.

Bei der Oxydation des Methylhydrastins mit verdünnter Salpetersäure wurde somit als Hauptprodukt ebenfalls Hemipinsäure erhalten. Als weitere Oxydationsprodukte wurden Ammoniak, anscheinend Dimethylamin (?), Kohlensäureanhydrid und Oxalsäure nachgewiesen. Ein Teil des Alkaloids war auch hier nicht oxydiert worden.

Es ist somit auch in dem Verhalten gegen Salpetersäure ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Hydrastin, welches hierdurch ziemlich glatt in Hydrastinin und Opiansäure zerfällt, und dem Methylhydrastin zu konstatieren.

Verhalten des Methylhydrastinmethylammoniumhydroxyds beim Erhitzen auf 160°.

Kerstein (l. c.) hat bei der Destillation des Hydrastins im Wasserstoffstrome Trimethylamin und Mekonin als Zersetzungsprodukte nachgewiesen. Da jedoch bei dieser Operation eine tief greifende Zersetzung des Hydrastins stattfindet, so läfst sich der Zersetzungsvorgang nicht durch eine einfache Gleichung ausdrücken. Es schien daher wünschenswert zu sein, den Stickstoff auf glattere Weise aus dem Hydrastin zu eliminieren, um hierdurch gleichzeitig zu einem stickstofffreien Körper zu gelangen, welcher weitere Anhaltspunkte zur Aufklärung der Konstitution des Hydrastins bieten konnte.

Zu diesem Ziele hoffte ich durch die von A. W. Hofmann[1] bei der Untersuchung des Piperidins entdeckte Methode der erschöpfenden Methylierung und der darauf folgenden Spaltung des mit Methylgruppen möglichst angereicherten Alkaloids zu gelangen. In dem Methylhydrastinmethyljodid, bezüglich in der daraus darzustellenden Ammoniumbase, glaubte ich ein geeignetes Material zu diesem Spaltungsversuche zu besitzen. Ich versuchte daher zunächst das Methylhydrastinmethylammoniumhydroxyd durch Wärme zu zerlegen.

Um das zu diesem Versuche nötige Methylhydrastinmethylammoniumhydroxyd zu erhalten, löste ich 5 g Methylhydrastinmethyljodid in verdünntem, heifsem Alkohol und setzte zu der auf etwa 30° abgekühlten Lösung so lange feuchtes Silberoxyd, bis eine abfiltrierte Probe der Flüssigkeit keine Jodreaktion mehr gab. Die Flüssigkeit wurde alsdann von dem Jodsilber abfiltriert und auf ein kleines Volumen eingedampft, wobei ein ammoniakalischer Geruch nicht wahrgenommen werden konnte. Den Rückstand brachte ich hierauf in eine kleine tubulierte Retorte und liefs ihn im Wasserbade vollständig eintrocknen. Das Methylhydrastinmethylammoniumhydroxyd, welches hierbei vermutlich zurückblieb, besafs eine rotbraune Farbe. Dasselbe wurde schliefslich im Glycerinbade auf 160° erhitzt. Da sich hierbei eine flüchtige Base entwickelte, so wurde der Hals der Retorte mit einem Kugelapparat verbunden, welcher mit verdünnter Salzsäure gefüllt war. Durch den Tubus der Retorte leitete ich einen Wasserstoffstrom, um das entwickelte Gas möglichst in die Salzsäure überzuführen. Das Erhitzen auf 160° wurde alsdann so lange fortgesetzt, als sich noch Gas entwickelte. Nachdem

[1] Ber d. d. chem. Ges. XIV, 494, 659.

die Gasentwickelung aufgehört hatte, wurde die vorgelegte Salzsäure mit Platinchlorid eingedampft, der Rückstand mit Äther-Alkohol behandelt, um das überschüssige Platinchlorid zu entfernen, und das ungelöst bleibende Platinsalz aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert. Die Menge der erhaltenen Krystalle genügte leider nicht für eine Platinbestimmung. Durch ihre Form und durch den Schmelzpunkt kennzeichneten sie sich jedoch als Trimethylaminplatinchlorid. Da die Menge des entwickelten Trimethylamins wesentlich gröfser sein mufste, wenn die Zersetzung des angewendeten Methylhydrastinmethylammoniumhydroxyds vollständig in dem gewünschten Sinne verlaufen wäre, so wurde die in der Retorte zurückbleibende harzige, braune Masse nochmals mit konzentrierter Kalilauge gekocht. Hierbei entwickelte sich in der That noch eine etwas gröfsere Menge einer flüchtigen Base. Dieselbe wurde ebenfalls in verdünnter Salzsäure aufgefangen und in gleicher Weise durch ihr Platinsalz als Trimethylamin gekennzeichnet.

Da die auf der Kalilauge schwimmende harzige Masse auf keine Weise rein und krystallinisch erhalten werden konnte, so habe ich von einer Untersuchung derselben und von einem weiteren Verfolgen der Gesamtreaktion abgesehen.

Verhalten des Methylhydrastinmethyljodids gegen konzentrierte Kalilauge.

Da die Spaltung des Methylhydrastinmethylammoniumhydroxyds durch Wärme nur eine sehr unvollständige war, und auch das Kochen des Destillationsrückstandes mit konzentrierter Kalilauge ein befriedigendes Resultat nicht ergeben hatte, so versuchte ich durch Kochen des Methylhydrastinmethyljodids mit konzentrierter Kalilauge zu dem gewünschten Ziele zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurden 5 g Methylhydrastinmethyljodid mit konzentrierter Kalilauge in einem Kolben zunächst vorsichtig erwärmt. Da sich auch hierbei schon nach kurzer Zeit eine flüchtige Base entwickelte, so setzte ich den Kolben mit einem Rückflufskühler in Verbindung und brachte am Ende des letzteren einen mit verdünnter Salzsäure gefüllten Kugelapparat an. Die Mischung wurde hierauf 3 bis 4 Stunden auf dem Drahtnetz gekocht. Während dieser Operation wurde ein kohlensäurefreier Luftstrom durch den Apparat geleitet, um die entwickelten alkalischen Dämpfe möglichst in die Salzsäure überzutreiben. Die gelben Krystalle des Methylhydrastin-

methyljodids verschwanden hierbei sehr rasch unter Abscheidung einer öligen, braunen Masse, welche nach dem Erkalten der Mischung erstarrte. Das Kochen der Mischung wurde auch hier so lange fortgesetzt, als sich noch alkalisch reagierende Dämpfe entwickelten.

Bei einem zweiten Versuche erwärmte ich das Methylhydrastinmethyljodid mit der konzentrierten Kalilauge nur im Wasserbade. Hierbei ging die Gasentwickelung zwar etwas langsamer, jedoch wesentlich gleichmäfsiger vor sich, ebenso resultierte das erwartete stickstofffreie Spaltungsprodukt in gröfserer Reinheit als beim direkten Sieden der alkalischen Mischung. In beiden Fällen dampfte ich die vorgelegte Salzsäure mit Platinchlorid ein, zog den Rückstand mit Ätheralkohol aus, löste das zurückbleibende Platindoppelsalz in salzsäurehaltigem Wasser und überliefs diese Lösung über Schwefelsäure der Krystallisation. Schon am folgenden Tage hatten sich grofse Krystalle ausgeschieden, die sich durch ihre Krystallform und durch ihren Schmelzpunkt, welcher bei 212 bis 213° lag, schon als Trimethylaminplatinchlorid kennzeichneten. Aus 5 g Methylhydrastinmethyljodid wurden etwas über 2 g von diesem Platinsalze erhalten.

Die Platinbestimmung des bei 100° getrockneten Doppelsalzes ergab folgende Werte:

I. 0,2668 g Substanz lieferten 0,0984 g Platin.
II. 0,3224 g hinterliefsen 0,1191 g Platin.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$[N(CH_3)_3HCl]_2PtCl_4$:
Pt	36,88	36,89	36,87 Proz.

Bestimmung I wurde von dem bei dem ersten, Bestimmung II von dem bei dem letzten Versuch gewonnenen Platinsalz ausgeführt.

Die in dem Kolben befindliche konzentrierte Kalilauge wurde durch Glaswolle von dem in derselben schwimmenden braunen Körper abfiltriert und dann mit Salzsäure übersättigt, wodurch sich noch eine kleine Menge des nachstehend beschriebenen jod- und stickstofffreien Körpers abschied. Um auch nun auf etwa abgespaltene Opian- oder Hemipinsäure zu prüfen, dampfte ich die von dem Niederschlage abfiltrierte Flüssigkeit auf ein kleines Volumen ein und schüttelte dieselbe dann mit Äther aus. In dem ätherischen Auszuge konnte jedoch weder eine der beiden Säuren, noch irgend ein anderer gut charakterisierter Körper nachgewiesen werden. Der nach Filtration der Kalilauge zurück-

gebliebene braune Körper war in Alkohol vollständig unlöslich, dagegen löste er sich sehr leicht in Wasser zu einer braunen Flüssigkeit, aus welcher sich auf Zusatz von Salzsäure ein ziemlich schwerer, fast farbloser Niederschlag ausschied. Letzterer wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Aus 5 g Methylhydrastinmethyljodid resultierten 3,2 g dieser Verbindung.

Diese neue Verbindung ist in Wasser, Ligroin und Benzol unlöslich, dagegen leicht löslich in Eisessig, absolutem Alkohol und verdünnter Kalilauge. Aus letzterer Lösung scheidet sie sich auf Zusatz von Salzsäure unverändert wieder ab.

Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhielt ich diese neue Verbindung in farblosen, krystallinischen Massen, welche aus sehr kleinen vierseitigen Tafeln bestanden. Dieselben waren jod- und stickstofffrei. Ihr Schmelzpunkt lag bei 168 bis 169°. Bei 100° verlor der Körper kein Krystallwasser. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab folgende Zahlen:

I. 0,2233 g Substanz lieferten beim Verbrennen 0,5305 g CO_2 und 0,0994 g H_2O.
II. 0,1947 g gaben 0,4609 g CO_2 und 0,0854 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{20}H_{18}O_7$:
C	64,79	64,56	64,86 Proz.
H	4,94	4,87	4,86 „

Die Spaltung des Methylhydrastinmethyljodids hatte sich somit, unter Berücksichtigung der erzielten Ausbeuten an Trimethylaminplatinchlorid und an diesem stickstofffreien Körper, glatt im Sinne folgender Gleichung vollzogen:

$$C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 . CH_3J + KOH = KJ + N(CH_3)_3 + C_{20}H_{18}O_7.$$

Oxydation des Körpers $C_{20}H_{18}O_7$ mit Kaliumpermanganat.

E. Schmidt und Fr. Wilhelm, sowie Freund und Will haben seiner Zeit das Hydrastin durch Oxydation in saurer und alkalischer Lösung in Hydrastinin und Opiansäure, bezw. Hemipinsäure gespalten. Freund und Lachmann[1] haben ferner durch Methylierung des Hydrastinins ein Methylhydrastininmethyljodid erhalten, welches sie als Trimethylhydrastylammoniumjodid bezeichnen. Letzteren Körper haben

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 12, 1889, p. 2332.

sie alsdann durch Alkali in Trimethylamin und einen stickstofffreien Körper von der Formel $C_{10}H_8O_3$, den sie Hydrastal nennen, gespalten. Durch Oxydation dieses Hydrastals mit Kaliumpermanganat haben dieselben Forscher eine bei 170° schmelzende Säure erhalten, welche sie für die von ihnen schon auf anderem Wege dargestellte Hydrastsäure[1] halten.

Nach diesen Beobachtungen erschien es möglich, dafs sich der von mir dargestellte stickstofffreie Körper bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Opian- oder Hemipinsäure und Hydrastal spalten könnte:

$$\underset{\text{Hydrastal}}{C_{10}H_8O_3} + \underset{\text{Opiansäurerest.}}{C_{10}H_{10}O_4} = C_{20}H_{18}O_7.$$

Es war allerdings zu erwarten, dafs durch überschüssiges Kaliumpermanganat das eventuell gebildete Hydrastal zu Hydrastsäure oder einem Abkömmlinge derselben oxydiert werden würde.

Die Oxydation meines stickstofffreien Körpers führte ich in folgender Weise aus: Je 1 g desselben wurde möglichst fein in Wasser suspendiert und diese Mischung so lange mit Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die rote Farbe längere Zeit bestehen blieb. Am folgenden Tage filtrierte ich alsdann die durch Zusatz einer geringen Menge Alkohols entfärbte Flüssigkeit von dem Manganniederschlage ab, dampfte das Filtrat auf ein kleines Volumen ein und liefs hierauf im Wasserbade erkalten. Aus der alkalisch reagierenden Flüssigkeit hatte sich nach dem Erkalten eine verhältnismäfsig grofse Menge kleiner Nadeln abgeschieden, welche, nachdem sie durch Pressen zwischen Filtrierpapier von der braunen Mutterlauge befreit worden waren, fast farblos erschienen. Da das Verhalten dieser Krystalle darauf schliefsen liefs, dafs in denselben das Kaliumsalz einer Säure vorlag, so löste ich sie, um Verluste zu vermeiden, in der Mutterlauge wieder auf und säuerte diese Lösung hierauf mit Salzsäure stark an. Es entstand hierdurch ein etwas gelblich gefärbter Niederschlag, der in verdünnter Natronlauge und in Ammoniak leicht löslich war und auf Zusatz von Säuren aus diesen Lösungen unverändert ausgeschieden wurde. In kaltem Wasser löste sich der neue Körper sehr schwer, in heifsem Wasser etwas leichter auf. Aus der heifsen wässerigen Lösung krystallisierte er beim Erkalten in farblosen, feinen, zu Büscheln geordneten Nadeln. Da der Schmelzpunkt dieser Krystalle bei 234° lag, so konnte der Körper nicht mit Hydrast-

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 21; 1889, p. 2324.

(Fortsetzung im Heft VI.)

Anzeigen.

Dieselben werden mit 10 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

EINBAND-DECKEN

zum

Archiv der Pharmacie

für 1889

ganz in der bisherigen Ausführung, Kaliko-Decken mit vorgedrucktem Titel und Rückentitel in Goldschrift, können gegen Einsendung von **70 Pf.** in Briefmarken franko bezogen werden von dem

Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins,
BERLIN SW. 12, Zimmerstrasse 3/4.

Bach & Riedel,

BERLIN S., Alexandrinenstr. 57.

Emailleschmelzerei u. Schriftmalerei.

FABRIK und LAGER

pharmaceut., chemischer, physikalischer Apparate, Geräthschaften u. Gefässe.

Vollständige Einrichtungen für Apotheken u. Laboratorien.

Ergänzung einzelner Standgefässe nach Muster. [3a]

Medicinglas in sauberer Arbeit.

Reelle Bedienung. — Solide Preise.

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämtlicher Gefäße u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

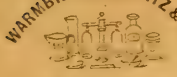
Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefäße. [1]

Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franko.

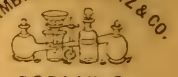
Warmbrunn, Quilitz & Co.



40. Rosenthalerstrasse 40.

BERLIN, C. [2]

Neu!



Geaichte vorschriftsmässige Gefässe für steuerfreien Sprit.

Prof. Dr.

Angerer-Pastillen

enthaltend 1 gr. Sublimat.

1000 St. M. 12.–
100 „ „ 1.50
1 Cart. „ 1.50
ab München
½ gr. Past.
10% billiger.

Adler-Apotheke
München (Bayern).

Extr. Filicis Ph. G. II.
Frisch bereitet.
Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a/Harz. [5]

Tinctura Rusci composita
Dr. Schendel
Mittel gegen Diphtherie

(Berl. Klin. Wochenschr. 1890, No. 6.)
Preis pro Originalflasche (50 g Inhalt) 1,50 Mk. Rabatt 40 pCt.
Hauptdepot für Deutschland
Strauss-Apotheke, **Berlin C.**, Stralauerstr. 47.

---

[4] **Einwickelpapiere,**
eleg. Farben, 5 Ko. frei ℳ 5.
Oberwesel a. Rh. **Fr. Reusch.**
Rhein- und Moselweine,
eigenes Wachstum.

Ferrum citric. effervesc. granul.

Stark brausendes, wohlschmeckendes und haltbares Präparat von natürlicher gelber Farbe à Kilo 4 Mk. 50 Pf., bei 4 Kilo franco, empfiehlt

Husum, Schwan-Apotheke.
J. Krosz.

Pharmacieschule Finstingen.

Prospect und Lehrplan franco, gratis.

Magnesit-Mehl % K. 3½—4 Mrk., Silberputz u. Mineralbimstein-Mehle, auch geschlemmt, % K. 10—15 Mrk., Tripel a. Art offer. ab Schlesien **Bruck's Gruben-Comtoir, Berlin SO.**

E. Sachsse & Co.,
LEIPZIG-REUDNITZ,
Fabrik garantirt reiner
ätherischer Öle.
Lager bei Brückner, Lampe & Co.,
Berlin.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts,**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. Greiss in Berlin.

Band 228, Heft 6.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1890.

Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

Ausgegeben den 5. Mai.

INHALT.

Seite

Friedrich Schmidt, Über Alkyl-Hydrastine und deren Derivate (Schluſs) 243

Ed. Schaer, Beiträge zur forensischen Chemie und Mikroskopie 257

1. Über die mikroskopische Erkennung von *Secale cornutum* im Mageninhalt.
2. Über den Farbstoffnachweis bei *Secale cornutum* aus Mageninhalt.
3. Über die Verwertung des Chloralhydrats zur Prüfung auf Mutterkorn, in Kombination mit der Hoffmann-Kandel'schen Methode.
4. Über glykosid- und alkaloidartige Reaktionen bei gewissen relativ indifferenten Drogen *(Herba Cardui benedicti* und *Pasta Guarana).*

(Mitteilungen aus dem pharmaceutischen Institut des eidgenössischen Polytechnicums zu Zürich.)

K. Thümmel, Untersuchung des Rindermarkes (Medullinsäure?) 280

(Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.)

(Geschlossen den 30. IV. 1890.)

Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Bach & Riedel,

BERLIN S., Alexandrinenstr. 57.

Emailleschmelzerei u. Schriftmalerei.

FABRIK und LAGER

pharmaceut., chemischer, physikalischer Apparate, Geräthschaften u. Gefässe.

Vollständige Einrichtungen für Apotheken u. Laboratorien.

Ergänzung einzelner Standgefässe nach Muster. [3a]

Medicinglas in sauberer Arbeit.

Reelle Bedienung. — Solide Preise.

säure identisch sein. Die weitere Untersuchung dieser Verbindung ist noch nicht abgeschlossen. Ich behalte mir vor, hierüber demnächst zu berichten.

Die von dem bei 234° schmelzenden Körper abfiltrierte Mutterlauge schüttelte ich so lange mit Äther aus, bis von demselben nichts mehr aufgenommen wurde. Die vereinigten ätherischen Auszüge liefsen nach dem Abdestillieren des Äthers ein öliges, bräunliches Liquidum zurück, welches bald krystallinisch erstarrte. Dasselbe wurde behufs weiterer Reinigung in Wasser gelöst und die Lösung im Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft. Aus der erkalteten Lösung schied sich zunächt noch eine kleine Menge des oben beschriebenen, bei 234° schmelzenden Körpers ab, wogegen aus dem Filtrat fast farblose Krystalle von Hemipinsäure resultierten. Obschon der Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Krystalle, welcher bei 162° gefunden wurde, im Verein mit der Krystallform und den Reaktionen die Identität derselben mit der wiederholt von mir isolierten Hemipinsäure anzeigten, führte ich zur weiteren Identifizierung damit einen Teil dieser Säure in der bereits beschriebenen Weise in das Anhydrid über. Ein Teil desselben setzte sich auch hier in langen, feinen, farblosen Nadeln an dem kälteren Teil des Reagenzglases an. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten, im Verein mit dem gebildeten Sublimat, in absolutem, siedendem Alkohol gelöst und auf diese Weise eine schön blau fluorescierende Lösung erzielt, aus der sich beim Erkalten das Anhydrid in feinen Nadeln abschied. Der Schmelzpunkt derselben, welcher bei 165° gefunden wurde, stimmte mit dem des Hemipinsäureanhydrids überein.

Da ich mich durch Wiederholung der vorstehenden Versuche in den Besitz eines beträchtlichen Quantums des stickstofffreien Spaltungsproduktes $C_{20}H_{18}O_7$ gesetzt habe, so hoffe ich nicht allein die chemische Natur der neben Hemipinsäure gebildeten Säure zu ermitteln, sondern auch durch die weiteren, noch ihres Abschlusses harrenden Spaltungsversuche die Konstitution der Verbindung $C_{20}H_{18}O_7$ feststellen zu können. Ich behalte mir vor, auf diese Versuche in einer zweiten Abhandlung zurückzukommen.

II. Methylhydrastinalkoholat:

$C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 . C_2H_5 . OH.$

Wird das Methylhydrastin in Alkohol gelöst, zu dieser Lösung so lange Wasser gesetzt, bis eine Trübung eintritt, und letztere dann durch

Erwärmen wieder aufgehoben, so scheiden sich beim Erkalten der Mischung kleine, hellgelbe Krystalle aus, welche sich beim freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit noch etwas vermehren. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle, welche sich in Wasser und in Alkohol zu Flüssigkeiten lösen, die im Verhältnis zu den Lösungen des Methylhydrastins nur eine schwache Fluorescenz zeigen, liegt bei 95 bis 96°. Zu den nachstehenden Analysen wurde diese Verbindung daher nur bei 90° getrocknet.

I. 0,2242 g Substanz lieferten beim Verbrennen 0,5293 g CO_2 und 0,1359 g H_2O.
II. 0,2158 g gaben 0,5102 g CO_2 und 0,1325 g H_2O.
III. 0,1640 g wurden nach der Methode von Kjeldahl behandelt. Das gebildete Ammoniak sättigte 3,75 ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäure = 0,00525 g Stickstoff.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 . C_2H_5 . OH$:
C	64,38	64,47	—	65,01 Proz.
H	6,73	6,82	—	6,54 „
N	—	—	3,20	3,16 „

Die grüne Fluorescenz, durch welche die Lösungen des Methylhydrastins ausgezeichnet sind, zeigte in der vom Methylhydrastinalkoholat abfiltrierten Mutterlauge eine starke Abnahme. Beim Eindampfen derselben verschwand die gelbe Farbe und die grüne Fluorescenz der Lauge sogar vollständig, um einer rotbraunen Farbe Platz zu machen. In letzterer Flüssigkeit war alsdann ein neuer Körper, das Methylhydrastinhydrat, enthalten, von dem weiter unten die Rede sein wird.

Methylhydrastinalkoholatplatinchlorid:
$[C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 . C_2H_5 . OH, HCl]_2PtCl_4$.

Etwa 1 g Methylhydrastinalkoholat wurde zur Darstellung eines Platindoppelsalzes in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und diese Lösung mit Platinchlorid im Überschufs versetzt. Das hierdurch ausfallende Platindoppelsalz wurde abgesaugt, mit wenig Wasser ausgewaschen und getrocknet. Nach dem Trocknen bildete dasselbe ein hellgelbes Pulver, dessen Schmelzpunkt bei 163 bis 164° ermittelt wurde. Dieses Doppelsalz erwies sich als wasserfrei. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab folgende Werte:

I. 0,2615 g Substanz lieferten beim Verbrennen 0,4221 g CO_2 und 0,1079 g H_2O.

II. 0,2100 g gaben 0,3370 g CO_2 und 0,0857 g H_2O.
III. 0,3080 g hinterliefsen 0,0468 g Platin.
IV. 0,1802 g ergaben 0,0273 g Platin.
V. 0,2645 g lieferten 0,0401 g Platin.

	Gefunden:					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	$[C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 . C_2H_5 . OH, HCl]_2PtCl_4$:
C	44,02	43,76	—	—	—	44,45 Proz.
H	4,58	4,53	—	—	—	4,63 „
Pt	—	—	15,19	15,14	15,16	15,01 „

Das analysierte Platinsalz ist somit als ein Doppelsalz des unveränderten Methylhydrastinalkoholats anzusprechen.

Salpetersaures Methylhydrastinalkoholat:
$C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 . C_2H_5 . OH, HNO_3$.

Wird Methylhydrastinalkoholat in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit Salpetersäure im Überschufs versetzt, so scheidet sich nach einiger Zeit eine kleine Menge eines gelben, krystallinischen, anscheinend aus Methylhydrastinnitrat bestehenden Pulvers ab. Wird das letztere abfiltriert und die Flüssigkeit dann mit Äther geschichtet, so scheiden sich allmählich fast farblose, nadelförmige Krystalle aus. Dieselben können durch wiederholtes Auflösen in absolutem Alkohol und Schichten der Lösung mit Äther vollständig farblos erhalten werden. Das Salz ist wasserfrei; der Schmelzpunkt desselben liegt bei 145 bis 146°. Zu den Analysen wurde der Körper bei 100° getrocknet.

I. 0,2505 g Substanz gaben beim Verbrennen 0,5259 g CO_2 und 0,1351 g H_2O.
II. 0,2127 g lieferten 0,4455 g CO_2 und 0,1130 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 . C_2H_5 . OH, HNO_3$:
C	57,25	57,12	56,91 Proz.
H	5,99	5,90	5,92 „

Dem analysierten salpetersauren Salze kommt somit die Formel $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 . C_2H_5 . OH, HNO_3$ zu. Dasselbe ist demnach ebenfalls als ein Salz des unveränderten Alkoholats anzusprechen.

In derselben Weise wie das salpetersaure Salz erhielt ich auch das salzsaure Salz und auch das schwefelsaure Salz des Methylhydrastinalkoholats in farblosen Nadeln.

Die vorstehenden Analysen des Platindoppelsalzes und des salpetersauren Salzes des Methylhydrastinalkoholats bestätigen die für das

Methylhydrastinalkoholat aufgestellte Formel und beweisen zugleich, dafs der Alkohol des Alkoholats bei Einhaltung der angegebenen Bedingungen mit in das Molekül dieser Salze eintritt. Es schien in Anschluss an diese Beobachtungen von Interesse zu sein, zu konstatieren, ob dies auch unter anderen Bedingungen, besonders unter Anwendung von Wärme, der Fall sein würde.

Verhalten des Methylhydrastinalkoholats beim Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure. Das Alkoholat des Methylhydrastins löst sich sehr leicht in verdünnter Schwefelsäure auf. Wird diese Lösung zur Trockne verdampft und der gelbe Rückstand in heisem Alkohol gelöst, so scheiden sich beim Erkalten der prachtvoll grün fluorescierenden Lösung feine gelbe Nadeln von saurem schwefelsaurem Methylhydrastin aus. Es findet also unter diesen Bedingungen eine Zersetzung des Methylhydrastinalkoholats in seine Komponenten statt.

Dafs in dem erhaltenen Salze wirklich schwefelsaures Methylhydrastin vorlag, wurde durch die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers bestätigt.

I. 0,2154 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,4239 g CO_2 und 0,0997 g H_2O.
II. 0,2283 g ergaben 0,4526 g CO_2 und 0,1088 g H_2O.
III. 0,4714 g gaben 0,2147 g $BaSO_4$.
IV. 0,5161 g lieferten 0,2378 g $BaSO_4$.

	Gefunden:				
	I.	II.	III.	IV.	
C	53,67	54,06	—	—	Proz.
H	5,14	5,29	—	—	„
H_2SO_4	—	—	19,13	19,37	„

Berechnet für $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6$, H_2SO_4:		Berechnet für $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 . C_2H_5OH . H_2SO_4$:	
C	53,33	53,23	Proz.
H	5,05	5,73	„
H_2SO_4	19,79	18,11	„

Der Umstand, dafs für die Formel $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6$, H_2SO_4 etwas zu wenig Schwefelsäure und etwas zu viel Kohlenstoff gefunden wurde, findet darin seine Erklärung, dafs sich dem sauren Salze leicht etwas neutrales beimengt.

Verhalten des Methylhydrastinalkoholats beim Eindampfen mit verdünnter Salzsäure. Wird das Methylhydrastinalkoholat in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne ver-

dampft und der gelbe Rückstand aus heifsem Alkohol umkrystallisiert so erhält man ein Salz, welches in allen seinen Eigenschaften mit dem salzsauren Methylhydrastin übereinstimmt. Es findet somit auch unter diesen Bedingungen eine Spaltung des Methylhydrastinalkoholats in seine Komponenten statt. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,2068 g der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° 0,0084 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 . HCl + H_2O$:
H_2O 4,06	3,98 Proz.

0,1984 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben nach der Methode von Carius 0,0665 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6HCl$:
HCl 8,52	8,41 Proz.

Das analysierte salzsaure Salz ist somit mit dem salzsauren Methylhydrastin identisch.

Die obigen Angaben beweisen, dafs der Alkohol des Methylhydrastinalkoholats, unter Rückbildung von Methylhydrastin, abgespalten wird, wenn letzteres mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure eingedampft wird, dafs derselbe dagegen mit in das Molekül dieser Salze eintritt, wenn bei deren Darstellung die Anwendung von Wärme vermieden wird.

III. Methylhydrastinhydrat:

$C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7 + 2H_2O$.

Die Mutterlauge vom Methylhydrastinalkoholat verliert, wie oben bereits angegeben ist, beim Eindampfen vollständig ihre grüne Fluorescenz, um sich allmählich braunrot zu färben. Aus letzterer, auf ein kleines Volumen eingeengten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten kleine, zu Drusen gruppierte, noch etwas braun gefärbte Nadeln aus. Dieselben können jedoch durch öfteres Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol leicht farblos erhalten werden. Dieser neue Körper ist in Wasser und in Alkohol ohne Fluorescenz löslich; sein Schmelzpunkt liegt bei 151 bis 152°.

0,2399 g lufttrockener Substanz lieferten beim Verbrennen 0,5120 g CO_2 und 0,1418 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 + 3H_2O$:
C	58,20	58,53 Proz.
H	6,56	6,43 „

Von den 3 Molekülen Wasser, durch welche sich diese neue, als Methylhydrastinhydrat bezeichnete Base von dem Methylhydrastin unterscheidet, ist eines direkt in das Molekül des letzteren eingetreten, wogegen die beiden übrigen nur nach Art des Krystallwassers gebunden sind. Die Formel des Methylhydrastinhydrats ist somit zu schreiben: $C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7 + 2H_2O$, wenigstens dürfte sich dieser Ausdruck aus den bei der Analyse des Platindoppelsalzes und des salzsauren Salzes gefundenen Werten, sowie aus dem Verhalten des Methylhydrastinhydrats gegen Jodmethyl und des Äthylhydrastinhydrats beim Trocknen ergeben.

Das Methylhydrastinhydrat verliert schon bei 30 bis 40° $^1/_2$ Molekül Wasser; durch anhaltendes Trocknen bei 100° geht allmählich dann noch ein, vielleicht auch $1^1/_2$ Molekül Wasser fort. Es ist jedoch schwierig, das Methylhydrastinhydrat bei 100° bis zum konstanten Gewicht zu trocknen. Über 100° kann die Temperatur beim Trocknen nicht gesteigert werden, da die Substanz dann leicht zusammenschmilzt. Die Analyse der bei 30 bis 40° getrockneten Verbindung ergab folgende Daten:

I. 0,1820 g Substanz lieferten beim Verbrennen 0,3976 g CO_2 und 0,1100 g H_2O.
II. 0,2319 g gaben 0,5067 g CO_2 und 0,1412 g H_2O.
III. 0,2300 g ergaben 0,5003 g CO_2 und 0,1411 g H_2O.
IV. 0,2327 g wurden nach der Methode von Kjeldahl behandelt. Das gebildete Ammoniak verbrauchte 4,7 ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäure = 0,00658 N.

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7 + 1^1/_2H_2O$:
C	59,57	59,59	59,32	—	59,72 Proz.
H	6,71	6,76	6,81	—	6,33 „
N	—	—	—	2,82	3,16 „

Im vorhergehenden habe ich bei der Besprechung des Hydrastinmethylammoniumhydroxyds erwähnt, dafs sich aus dieser Verbindung durch Molekularumlagerung ein neuer Körper bildet, wenn dasselbe in kochendem Wasser gelöst oder wenn es bei 100° getrocknet wird. Dieser neue Körper scheidet sich aus der wässerigen Lösung in kleinen

Nadeln ab, die durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol leicht farblos erhalten werden.

Das Aussehen, der Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften letzterer Verbindung stimmen vollständig mit denen des Methylhydrastinhydrats: $C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7 + 2H_2O$, überein. Ebenso führen auch die bei der Analyse der lufttrocknen Substanz gefundenen Werte zu obiger Formel.

0,1925 g des lufttrockenen Körpers lieferten beim Verbrennen 0,4107 g CO_2 und 0,1148 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7 + 2H_2O$:
C	58,18	58,53 Proz.
H	6,63	6,43 „

Das Methylhydrastinhydrat wird ebenfalls gebildet, wenn Methylhydrastin mit Wasser bis zur Lösung gekocht wird. Bei dem Verdunstenlassen einer derartigen Lösung resultierten ebenfalls farblose Krystalle, die in der Form, in den Löslichkeitsverhältnissen, im Schmelzpunkte und in der Zusammensetzung mit Methylhydrastinhydrat anderer Provenienz übereinstimmten.

Das Methylhydrastinhydrat dürfte sich in seiner chemischen Natur dem von Roser[1] aus dem Narkotinmethylchlorid dargestellten Pseudonarceïn zur Seite stellen.

Wird das Methylhydrastinhydrat in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung zur Trockne verdampft, so bleibt ein gelber Rückstand, welcher sich in Alkohol mit schön grüner Fluorescenz löst. Aus der heifsen, alkoholischen Lösung krystallisieren beim Erkalten kleine gelbe Nadeln, deren Eigenschaften vollständig mit denen des sauren schwefelsauren Methylhydrastins übereinstimmen. Die bei der Analyse für Kohlenstoff zu hoch gefundenen und für Schwefelsäure zu niedrig gefundenen Werte dürften dadurch zu erklären sein, dafs sich neben dem sauren Salze leicht etwas neutrales bildet.

Zu Analyse II wurde eine neu dargestellte Menge dieses Salzes verwendet. Beide Bestimmungen wurden mit Material, welches bei 100° getrocknet worden war, ausgeführt:

I. 0,1874 g Substanz gaben beim Verbrennen 0,3722 g CO_2 und 0,0895 g H_2O.
II. 0,5140 g lieferten 0,2387 g BaSO4.

[1] Annalen 247, 169.

	Gefunden: I.	II.
C	54,16	— Proz.
H	5,30	— „
H_2SO_4	—	19,53 „

	Berechnet für $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6H_2SO_4$:	Berechnet für $C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7H_2SO_4$:
C	53,33	51,46 Proz.
H	5,05	5,26 „
H_2SO_4	19,79	19,10 „

Das analysierte schwefelsaure Salz ist somit als saures schwefelsaures Methylhydrastin, mit welchem es auch in der Farbe und in der Fluorescenz seiner Lösungen übereinstimmt, anzusprechen. Das in dem Methylhydrastinhydrat enthaltene eine Molekül Konstitutionswasser ist demnach durch das Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure unter Rückbildung von Methylhydrastin wieder eliminiert worden.

Die entsprechende Veränderung des Methylhydrastinhydrats findet auch statt, wenn dasselbe mit Salzsäure im Wasserbade eingedampft wird. Auch hierbei resultiert ein intensiv gelb gefärbter Rückstand, welcher sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol zu einer stark fluorescierenden Flüssigkeit auflöst. Durch Umkrystallisieren aus heifsem Alkohol läfst sich jener gelbe Verdampfungsrückstand leicht in schön gelb gefärbte, nadelförmige Krystalle überführen, die in allen ihren Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung dem im vorstehenden beschriebenen salzsauren Methylhydrastin: $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6$, $HCl + H_2O$, entsprechen.

Methylhydrastinhydratplatinchlorid:
$[C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7HCl]_2PtCl_4$.

Das Platindoppelsalz des Methylhydrastinhydrats wird erhalten, wenn man das Methylhydrastinhydrat in salzsäurehaltigem Wasser ohne Anwendung von Wärme löst und diese Lösung dann mit einem Überschufs von Platinchlorid versetzt. Das Platindoppelsalz fällt hierbei in gelben, amorphen Flocken aus, welche nach einiger Zeit krystallinisch werden. Dasselbe wurde abgesaugt und mit wenig Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen bildet dieses Salz ein gelbes, krystallinisches Pulver, welches bei 100° getrocknet kein Wasser verliert. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 208°. Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

I. 0,1933 g Substanz lieferten beim Verbrennen 0,2999 g CO_2 und 0,0733 g H_2O.
II. 0,2118 g ergaben 0,3298 g CO_2 und 0,0816 g H_2O.
III. 0,1952 g hinterliefsen 0,0302 g Platin.
IV. 0,2149 g gaben 0,0335 g Platin.

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$[C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7HCl]_2PtCl_4$:
C	42,31	42,46	—	—	42,59 Proz.
H	4,21	4,28	—	—	4,19 „
Pt	—	—	15,47	15,58	15,69 „

Die obigen Daten führen somit zu der Formel

$$[C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7HCl]_2PtCl_4.$$

Salzsaures Methylhydrastinhydrat:

$$C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7, HCl.$$

Zur Darstellung dieses Salzes wurde das Methylhydrastinhydrat in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit einem Überschufs von rauchender Salzsäure versetzt. Die so erhaltene Mischung schichtete ich alsdann mit Äther. Schon am folgenden Tage hatten sich kleine, etwas gelblich gefärbte Nadeln, welche zu Warzen gruppiert waren, ausgeschieden. Dieselben wurden durch nochmaliges Lösen in absolutem Alkohol und erneutes Schichten dieser Lösung mit Äther vollständig farblos erhalten. Das Salz enthält kein Krystallwasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 182 bis 183°. Die Salzsäurebestimmung ergab folgende Werte:

0,3062 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten nach der Methode von Carius 0,0996 g AgCl.

Gefunden:		Berechnet für $C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7HCl$:	
HCl	8,27 Proz.	HCl	8,08 Proz.

Dem salzsauren Salze kommt somit der Ausdruck $C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7$, HCl zu.

Entsprechend dem salzsauren Methylhydrastinhydrat läfst sich auch das Sulfat desselben, und zwar ebenfalls in farblosen Krystallen, sowie andere Salze dieser Base darstellen.

Die Analysen des salzsauren Methylhydrastinhydrats und des Methylhydrastinhydratplatinchlorids dürften beweisen, dafs das eine der im Methylhydrastinhydrat enthaltenen Moleküle Wasser fester gebunden

ist als die beiden übrigen. Das salzsaure Methylhydrastinhydrat unterscheidet sich durch seine Farblosigkeit schon äufserlich sehr wesentlich von dem entsprechenden, gelb gefärbten und stark fluorescierenden Salze des Methylhydrastins.

Einwirkung von Methyljodid auf Methylhydrastinhydrat.

Nach dem Studium des Verhaltens des Methylhydrastinhydrats gegen Säuren schien es von Interesse zu sein, auch zu untersuchen, ob sich das Methylhydrastinhydrat gegen Methyljodid entsprechend dem Methylhydrastin verhalten würde.

Zu diesem Zwecke erhitzte ich 1 g des fein zerriebenen Methylhydrastinhydrats mit überschüssigem Jodmethyl in einer Druckflasche vier Stunden lang im Wasserbade. Nach dem Erkalten wurde der Überschufs von Jodmethyl abdestilliert. In der Flasche blieb eine harzige, grünliche Masse zurück, welche in Alkohol ziemlich leicht, in Wasser etwas schwerer löslich war. Da dieselbe weder aus dem einen, noch aus dem anderen Lösungsmittel krystallisiert erhalten werden konnte, so wurde sie in verdünntem Alkohol gelöst und die erwärmte Lösung mit einem Überschufs von Chlorsilber versetzt. Das hierdurch gebildete Chlorid blieb jedoch beim Eindampfen des Filtrats ebenfalls nur als eine gelblich-grüne, harzige Masse zurück. Dieselbe wurde dann zur weiteren Charakterisierung in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und die Lösung mit Platinchlorid gefällt, wodurch ein gelber, flockiger, bei 166 bis 167° schmelzender Niederschlag entstand; die Analyse des bei 100° getrockneten Doppelsalzes ergab folgende Werte:

I. 0,2242 g Substanz gaben beim Verbrennen 0,3593 g CO_2 und 0,0954 g H_2O.
II. 0,2701 g lieferten 0,0408 g Platin.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$[C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7 . CH_3Cl]_2PtCl_4$:
C	43,70	—	43,55 Proz.
H	4,72	—	4,41 „
Pt	—	15,10	15,34 „

Die vorstehenden Daten dürften beweisen, dafs sich das Methylhydrastinhydrat mit Methyljodid zu Methylhydrastinhydratmethyljodid vereinigt. Auch dieses Verhalten bestätigt ebenfalls die Annahme, dafs das eine der drei im Methylhydrastinhydrat enthaltenen Moleküle Wasser fester gebunden ist als die beiden anderen.

IV. Äthylhydrastin:

$C_{21}H_{20}(C_2H_5)NO_6$.

Die Beobachtungen, welche ich an dem Hydrastinmethyljodid, bezüglich an dem Methylhydrastin gemacht hatte, fanden eine Bestätigung bei der Untersuchung der entsprechenden Aethylderivate.

Das bereits von Kerstein (l. c.) beschriebene Äthylhydrastin stellte ich aus Hydrastinäthyljodid durch Einwirkung von Kalilauge in heifser, wässeriger Lösung dar. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich dasselbe in schönen, grünlich gelben, feinen Nadeln, aus Essigäther in derben Prismen von gleicher Farbe. Den Schmelzpunkt der aus Alkohol und aus Essigäther erhaltenen Krystalle fand ich in Übereinstimmung mit Kerstein bei 127 °.

Äthylhydrastinhydrat:

$C_{21}H_{22}(C_2H_5)NO_7 + 2\,H_2O$.

Zur Gewinnung von Äthylhydrastinhydrat wurde das Äthylhydrastin in der bei der Methylverbindung angegebenen Weise behandelt. Auch hierbei verschwand beim Eindampfen der Lösung in verdünntem Alkohol allmählich die gelbe Farbe und die Fluorescenz des Äthylhydrastins vollständig. Aus der auf ein kleines Volumen eingedampften Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten noch etwas braungefärbte Nadeln ab, die jedoch durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol vollständig farblos erhalten werden konnten. Beim Erhitzen im Kapillarrohre schmolz dieser neue Körper gegen 130 ° zusammen, um sich jedoch bei höherer Temperatur, vermutlich durch molekulare Umlagerung, wieder in eine feste, und zwar gelb gefärbte, Masse zu verwandeln, die dann erst bei 206 bis 207 ° von neuem schmolz. Die Analyse desselben ergab folgende Daten:

0,2334 g der lufttrockenen Substanz verloren nach wochenlangem Trocknen über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht 0,0188 g Wasser = 8,05 Proz. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{22}(C_2H_5)NO_7 + 2\,H_2O$:
H_2O	8,05	7,74 Proz.

0,2146 g des über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrockneten Körpers gaben beim Verbrennen 0.5034 g CO_2 und 0,1233 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{22}(C_2H_5)NO_7$:
C 63,97	64,33 Proz.
H 6,38	6,29 „

0,2277 g der lufttrockenen Verbindung lieferten 0,4924 g CO_2 und 0,1397 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{22}(C_2H_5)NO_7 + 2H_2O$:
C 58,97	59,35 Proz.
H 6,81	6,66 „

Aus den vorstehenden Daten geht hervor, dafs die Zusammensetzung des Äthylhydrastinhydrats der des Methylhydrastinhydrats entspricht:

$C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7 + 2H_2O$, Methylhydrastinhydrat,
$C_{21}H_{22}(C_2H_5)NO_7 + 2H_2O$, Äthylhydrastinhydrat.

Von den drei Molekülen Wasser, durch die sich das Äthylhydrastinhydrat von dem Äthylhydrastin unterscheidet, sind, wie das Verhalten über Schwefelsäure zeigt, zwei leicht eliminierbar, während das dritte, wie auch aus der Zusammensetzung des Platindoppelsalzes und anderer Salze hervorgeht, fester gebunden ist.

Durch Eindampfen mit verdünnten Mineralsäuren geht das farblose Äthylhydrastinhydrat in die gelb gefärbten, stark fluorescierenden Salze des Äthylhydrastins über; jedoch lassen sich auch ohne Schwierigkeiten farblose Salze des Äthylhydrastinhydrats in der unter Methylhydrastinhydrat beschriebenen Weise darstellen.

Das Äthylhydrastinhydrat dürfte sich in seiner chemischen Natur dem von Roser[1] aus dem Narkotinäthylchlorid dargestellten Pseudohomonarceïn zur Seite stellen.

Äthylhydrastinhydratplatinchlorid:

$[C_{21}H_{22}(C_2H_5)NO_7HCl]_2PtCl_4 + 4H_2O$.

Zur Darstellung dieses Doppelsalzes löste ich Äthylhydrastinhydrat in salzsäurehaltigem Wasser und setzte zu dieser Lösung einen Überschufs von Platinchlorid. Der entstandene gelbe, flockige Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig Wasser ausgewaschen und getrocknet. Der Schmelzpunkt des Platinsalzes lag bei 137 bis 138°.

---

[1] Annalen d. Chemie 247, p. 173,

Die Platinbestimmung ergab folgende Werte:

I. 0,2419 g der lufttrockenen Substanz lieferten 0,0347 g Platin,
II. 0,2780 g des über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrockneten Körpers hinterliessen 0,0404 g Platin.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$[C_{21}H_{22}(C_2H_5)NO_7HCl]_2PtCl_4 + 4H_2O$:
Pt	14,34	14,53	14,52 Proz.

Das analysierte Platinsalz ist somit als Äthylhydrastinhydratplatinchlorid anzusprechen.

V. Einwirkung von Methylenjodid auf Hydrastin.

Durch die Arbeiten von E. Schmidt,[1] Fr. Wilhelm,[2] Freund und Will[3] und von W. Kerstein[4] ist nachgewiesen worden, dafs das Hydrastin und Narkotin in sehr naher Beziehung zu einander stehen. Da das Narkotin drei Methylgruppen und das Hydrastin nur zwei derartige Gruppen enthält, so sprach E. Schmidt[1] das Narkotin als methoxyliertes Hydrastin an.

Diese nahe Verwandtschaft der beiden Alkaloide läfst die Möglichkeit der Darstellung des Narkotins oder eines Isomeren desselben aus dem Hydrastin als wahrscheinlich erscheinen und mufs zu Versuchen in dieser Richtung anregen. Im folgenden mag eine vorläufige Mitteilung über einige zu diesem Zwecke ausgeführte Versuche folgen. Zunächst habe ich im Anschlufs an die Alkylhydrastine das Verhalten des Hydrastins gegen Methylenjodid, bezüglich das des hierbei zu erwartenden Additionsproduktes gegen Kalilauge ins Auge gefafst. 3 g fein zerriebenes Hydrastin wurden 4 Stunden lang mit überschüssigem Methylenjodid in einer Druckflasche im Wasserbade erhitzt. Das harzige, rotbraune Einwirkungsprodukt löste sich ziemlich schwer in starkem Alkohol, etwas leichter in verdünntem. Da dasselbe weder aus verdünntem, noch aus starkem Alkohol, noch durch Schichten der alkoholischen Lösung mit Äther in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden konnte, so wurde es in verdünntem Alkohol gelöst und durch Digerieren mit Chlorsilber in das Chlorid übergeführt.

[1] Mitteil. a. d. pharm.-chem. Inst. Marburg 1888.
[2] Inaug.-Dissert., Erlangen 1888.
[3] Ber. d. d. chem. Ges. XX, p. 88.
[4] Inaug.-Dissert., Erlangen 1889.

Die vom Chlor- und Jodsilber abfiltrierte Flüssigkeit, in welcher Jod nicht mehr nachgewiesen werden konnte, hinterliefs beim Eindampfen eine grünlich schillernde, harzige Masse. Letztere löste ich zur weiteren Charakterisierung in salzsäurehaltigem Wasser und setzte zu der Lösung einen Überschufs von Platinchlorid. Es entstand ein hellgelber, amorpher Niederschlag, welcher weder aus salzsäurehaltigem verdünntem Alkohol, noch aus salzsäurehaltigem Wasser krystallisiert erhalten werden konnte. Der Schmelzpunkt des bei 100° getrockneten Körpers lag bei 184 bis 185°. Die Platinbestimmung der bei derselben Temperatur getrockneten Verbindung ergab folgende Werte:

I. 0,2722 g Substanz gaben 0,0459 g Platin.
II. 0,2576 g hinterliefsen 0,0436 g Platin.
III. 0,4217 g lieferten 0,0726 g Platin.
IV. 0,3974 g gaben 0,0686 g Platin.

	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
Pt	16,86	16,92	17,21	17,26 Proz.

Die Bestimmungen I und II, sowie III und IV sind von Präparaten verschiedener Darstellung ausgeführt.

Da diese Daten zunächst keinen Schlufs auf die Zusammensetzung des analysierten Doppelsalzes gestatten, habe ich den Rest des erhaltenen Chlorids in Wasser gelöst und diese Lösung mit Kalilauge versetzt. Es entstand hierdurch ein harziger, bräunlicher Niederschlag, welcher gesammelt, gut ausgewaschen und in salzsäurehaltigem Wasser gelöst wurde. Diese salzsaure Lösung versetzte ich alsdann mit einem Überschufs von Platinchlorid, wodurch ein hellgelber, flockiger Niederschlag erzeugt wurde. Die Platin- und Chlorbestimmungen des bei 100° getrockneten Doppelsalzes ergaben folgende Werte:

I. 0,3519 g Substanz gaben 0,0538 g Platin.
II. 0,2428 g hinterliefsen 0,0371 g Platin.
III. 0,2777 g wurden mit chlorfreiem Natriumcarbonat in einem schwer schmelzbaren Glasrohr geglüht, der Rückstand in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung filtriert und in derselben das Chlor in der gewöhnlichen Weise mit Silbernitrat gefällt. Ich erhielt 0,1897 g AgCl.

	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Pt	15,28	15,28	— Proz.
Cl	—	—	16,89 „

Die gefundenen Werte würden zu der Formel

$$(C_{22}H_{23}NO_7HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$$

führen, welche 15,29 Proz. Pt und 16,75 Proz. Cl verlangt. — Ob jedoch das analysierte Doppelsalz wirklich zu dem Narkotin: $C_{22}H_{23}NO_7$, in Beziehung steht, werden die weiteren Versuche, die im hiesigen Laboratorium von anderer Seite ausgeführt werden, lehren.

Marburg, im Januar 1890.

Mitteilungen aus dem pharmaceutischen Institute des eidgenössischen Polytechnicums in Zürich.

Beiträge zur forensischen Chemie und Mikroskopie.

Von Ed. Schär.

(Eingangen den 24. III. 1890.)

Bei Gelegenheit einer im August vergangenen Jahres (1889) ausgeführten gerichtlichen Expertise, welche zu den seltener vorkommenden gehörte und nach verschiedenen Richtungen Abnormitäten aufwies, wurde eine Anzahl von Beobachtungen gemacht, die ich in dieser Zeitschrift besprechen zu sollen glaube. Sind doch die Methoden zur Identifizierung der Substanz, um die es sich hier wesentlich handelt und welche auch bei Lebensmittelprüfungen in Frage kommen kann, noch keineswegs so allseitig befriedigend und so absolut sicher, dafs nicht gewisse, auf Versuche gestützte Abänderungen des bisherigen Verfahrens in schwierigeren Fällen willkommen sein könnten.

I. Über die mikroskopische Erkennung von Secale cornutum im Mageninhalt.

Anläfslich der gerichtlichen Behandlung eines hier vorgekommenen Todesfalles, bei welchem wegen eigentümlicher, durch die Sektion konstatierter Entzündungserscheinungen in den Verdauungswegen Vergiftung durch anorganische oder organische Substanzen vermutet wurde, erhielt ich zum Zwecke mikroskopischer und eventuell mikrochemischer Untersuchung eine Anzahl kleinerer und gröfserer Klümpchen, welche durch Abschlämmen von dem übrigen Mageninhalte der (weiblichen) Leiche

getrennt und mit etwas wässeriger Flüssigkeit in ein Präparatenglas gebracht worden waren. Gleichzeitig wurde mir eine Schachtel mit einem Rest eines gemischten vegetabilischen Pulvers und endlich ein kleines Arzneifläschchen mit Tinktur übergeben. Letztere erwies sich als Tinct. Opii crocata, stand aber mit dem Falle selbst in keiner näheren Beziehung. Der Auftrag ging dahin, es seien erstens die Bestandteile des vegetabilischen Pulvers festzustellen; im weiteren sei das Hauptobjekt, d. h. die Substanz der aus dem Mageninhalte stammenden Klümpchen, auf seine vegetabilische oder animalische Natur zu prüfen und wenn möglich zu identifizieren; endlich, für den Fall der pflanzlichen Provenienz, sei eine Vergleichung mit den Gemengteilen des gemischten, anscheinend arzneilichen Pulvers vorzunehmen. Es möge schon hier bemerkt werden, dafs sich dieses Pulver bei näherer Untersuchung als ein gegen Bleichsucht verwendetes Hausmittel, nämlich als eine Mischung von *Limatura Ferri*, *Rhizoma Irid. flor.* und *Herba Card. bened.* erwies und ebensowenig wie die Opiumtinktur mit dem fraglichen Todesfalle irgendwie zusammenhing.

Die wässerige Flüssigkeit, welche die genannten Klümpchen bedeckte und einen intensiven Geruch nach flüchtigen Fettsäuren und anderen Zersetzungsprodukten eiweifsartiger Substanzen entwickelte, wurde abgegossen und behufs besserer weiterer Konservierung der Klümpchen durch neues Wasser ersetzt, welchem ca. $^1/_2$ Proz. Schwefelsäure und 1 pro mille Thymol zugesetzt wurden. Neben den Klümpchen waren in der ursprünglichen Flüssigkeit, die sich leicht von ersteren abgiefsen liefs, eine Anzahl sehr kleiner Fragmente organischer Substanz suspendiert, welche sich als rein zufällige Beimengungen des Hauptobjekts erwiesen, so z. B. winzige Teilchen von Holzgewebe (Koniferenholz), sowie sehr kleine Partikel von Oberhaut und von chlorophyllhaltigem, nicht näher bestimmbarem Blattgewebe, möglicherweise von beliebigen Theeaufgüssen herrührend, welche der Verstorbenen administriert worden waren. Endlich fand sich, teils suspendiert, teils sedimentiert, eine Anzahl gelbbrauner hautartiger Fetzchen vor, welche sich bei näherer Prüfung als mit der Hauptmasse der Klümpchen übereinstimmend erwiesen.

Diese mehrfach genannten Klümpchen waren von schmutzigbrauner Färbung und variierten von der Gröfse eines Stecknadelkopfes bis zu derjenigen einer kleinen Erbse. Dieselben waren schon durch leichten Druck leicht zu desaggregieren und zerfielen hierbei in zahllose hellbräunliche Fetzchen von durchaus ähnlicher Beschaffenheit wie diejenigen,

welche auch als einzelne sehr kleine häutige Partikel vorhanden waren. Die beim leichten Zerquetschen und Verteilen der Klümpchen zur Beobachtung gelangenden kleinen Fetzchen zeigten bei Besichtigung mit scharfer Loupe bald geringere, bald gröfsere Dicke und waren meist nur durchscheinend, zuweilen nahezu durchsichtig und von etwas variierender, bald rehbrauner, bald nur bränulich-gelber Färbung, vielfach auch fast ungefärbt.

Bei schwächeren, höchstens hundertfachen Vergröfserungen erschienen die Bestandteile der Klümpchen nach leichtem Zerdrücken und Mischen mit verschiedenen Einlegeflüssigkeiten zunächst nur als homogene, sehr feinkörnige Masse, deren vegetabilische Provenienz nicht unmittelbar hervortrat, die vielmehr eine gewisse, wenn auch mehr oberflächliche, Ähnlichkeit mit gewissen animalischen Stoffen, wie z. B. mit frisch gefälltem, fetthaltigem Caseïn, ja selbst mit fein geschabtem, in Wasser verteiltem fetten Käse aufwies. Schon bei relativ schwacher Vergröfserung waren bei Betrachtung der Klümpchensubstanz in Wasser oder Glycerin zahlreiche kleinere und gröfsere, im ganzen aber ziemlich gleichmäfsige Fetttröpfchen sichtbar, welche sich nicht zeigten, wenn die Substanz zunächst in etwas Äther eingelegt, mit derselben Flüssigkeit nachgewaschen und nach deren Abdunsten in eine der erstgenannten Flüssigkeiten eingetragen und mikroskopisch betrachtet wurde. Daraufhin kamen selbstverständlich stärkere ca. 250-, 300- und 350fache Vergröfserungen zur Anwendung, mittels deren nun, namentlich bei Benutzung gewisser Einlegemittel, die charakteristische, sehr kleinzellige Struktur, wie sie dem Mutterkorn eigen ist, an vielen der durch Zerteilung der Klümpchen entstehenden fetzchenartigen Partikelchen sehr deutlich, an manchen anderen freilich weniger auffallend und scharf hervortrat. Die Substanz wurde vorzugsweise in Glycerin, in Nelkenöl und in konzentrierter Chloralhydratlösung untersucht; die infolge der Einwirkung der Verdauungssäfte, zum Teil auch von Fäulnisvorgängen auf das Prüfungsobjekt eingetretenen anatomischen und chemischen Veränderungen bedingten dabei gewisse Abweichungen von dem normalen Bilde frisch gepulverten Mutterkorns und erschwerten anfänglich die Erkennung in mehr als einer Richtung.

Bekanntlich besteht die Substanz des Mutterkorns, abweichend von dem locker filzartigen Hyphengewebe zahlreicher Pilzorgane, aus sehr dicht und zugleich unregelmäfsig verwachsenen kleinen Zellen, deren Lumen von demjenigen der meisten Pilzfäden (Hyphen) kaum abweicht,

die aber wegen ihres relativ geringen Längendurchmessers nicht mehr als fadenförmige, sondern eher als kurze, etwas keulenförmige Zellen, gewissermafsen als kurz abgegliederte Fragmente von Pilzfäden erscheinen. Infolge der unregelmäfsigen, dichten Verfilzung zahlreichster, sehr kleiner und nur mäfsig verlängerter Zellen, deren Hyphennatur erst nach Behandlung mit energisch wirkenden Agentien, wie etwa Chromsäure, zu Tage tritt, erscheint das Mutterkorngewebe sowohl in möglichst dünnen Querschnitten als in Längsschnitten als ein kleinzelliges Pseudoparenchym, dessen Zellen rundlich, annähernd isodiametrisch, aber 30 bis 40 mal kleiner sind als diejenigen des Getreidekorns. An derartigen Schnitten wird nicht selten zwischen den Zellen in einer Ausdehnung, die etwa den Intercellularräumen eines normalen Parenchymgewebes entspricht, eine nicht näher bestimmbare, feinkörnige, aus kleinsten rundlichen Körperchen bestehende Substanz bemerkt, aufserdem zeigen die äufseren und inneren Gewebepartien zuweilen geringfügige Unterschiede hinsichtlich der Wanddicke, des Durchmessers und der mehr oder weniger regelmäfsigen Lage der Zellen. Diejenigen Fragmente eines Mutterkornpulvers, welche der äufsersten Schicht der Droge entsprechen, sind aufserdem bekanntlich dadurch gekennzeichnet, dafs einige wenige der äufsersten Zellenreihen, ohne im übrigen von dem Hauptgewebe erheblich abzuweichen, von dem intensiv färbenden violettroten Farbstoff durchsetzt und von dem nahezu farblosen übrigen Pseudoparenchym scharf abgegrenzt sind. Besonders deutlich tritt jenes parenchymartige Gefüge des Mutterkorns allerdings erst dann zu Tage, wenn die Quer- und Längsschnitte zuvor durch Einlegen in Äther von Fett befreit und überdies abwechselnd mit Alkali und Säure behandelt worden sind. Wie schon erwähnt, traten diese Merkmale des Mutterkorngewebes an der Substanz der Klümpchen bei Anwendung stärkerer Vergröfserung deutlich zu Tage, abgesehen von einigen Eigentümlichkeiten, deren sogleich zu erwähnen sein wird. Bei Betrachtung der Klümpchensubstanz in Glycerin zeigte sich die feinkörnig-zellige Masse mit zahllosen Fetttröpfchen durchsetzt, in genau gleicher Weise, wie dies bei gepulvertem, im übrigen unverändert gelassenem Mutterkorn der Fall ist. Das mikroskopische Bild erwies sich als nahezu übereinstimmend mit demjenigen von *Pulvis Secalis cornuti* in seinen feineren Partikeln. Noch deutlicher war jedoch die Übereinstimmung des Objektes mit Mutterkornpulver, wenn die Klümpchenfragmente nach Abwaschung und Durchdringung mit Alkohol in Nelkenöl eingelegt und mit einer analog behandelten Probe der

Kontrollsubstanz verglichen wurden. Selbstverständlich waren die Fetttröpfchen verschwunden und infolge der optischen Wirkung des ätherischen Öles trat nunmehr das äufserst kleinzellige, parenchymähnliche Gefüge der Mutterkornsubstanz scharf zu Tage, und war namentlich die vollkommene Identität der Durchschnittsgröfse der Zelllumina bei dem Hauptobjekte und dem Kontrollobjekte aus gewöhnlichem Mutterkornpulver leicht zu konstatieren.

Von höchst befriedigender, ja recht eigentlich überraschender Wirkung erwies sich endlich das Chloralhydrat in konzentrierten Lösungen (2 : 1 aq. oder 3 : 2 aq.). Dieses seit einiger Zeit empfohlene Aufhellungsmittel für mikroskopische Objekte kann wegen seiner lösenden Wirkung auf zahlreiche, das mikroskopische Bild oftmals störende Stoffe (Stärke, Farbstoffe, Harze etc.), wegen seines physikalischen Durchdringungsvermögens und wegen seiner optisch aufschliefsenden Eigenschaft namentlich da angeraten werden, wo es sich um schwierigere Untersuchungen vegetabilischer Pulver, namentlich gemengter Pulver, oder analoger Objekte handelt. Auch stehe ich nicht an, zu erklären, dafs ich in diesem speziellen Falle der Anwendung dieses Agens die endgiltig sichere mikroskopische Identifizierung jener dem Mageninhalte bei der Obduktion entnommenen Klümpchen als Mutterkornpulver verdankte. Bei Verwendung dieses mikrochemischen Reagens darf allerdings ein charakteristisches Verhalten desselben nicht übersehen werden, nämlich sein Vermögen, dünne Celluloseschichten, wie solche in den Zellwänden zarterer parenchymatischer Gewebe vorliegen, bei längerem Kontakt in einen dem Zustande der Lösung sich annähernden Grad der Quellung zu versetzen, wobei zugleich Veränderungen im optischen Verhalten der Substanz das anscheinende Verschwinden derselben in mikroskopischen Objekten begünstigen mögen. Diese Wirkung, die an die bekannte leichte Löslichkeit vieler Stärkearten in Chloralhydratlösung erinnert, scheint besonders dann eine intensivere zu sein, wenn die Cellulose, wie dies bei einem dem Magen einer Leiche entnommenen Objekte der Fall sein mufs, vorher bereits mit chemisch wirksamen Flüssigkeiten, hier also mit den Verdauungssäften, in Berührung stand. In der That waren die durch Einlegen kleiner Partikel der mehrfach erwähnten bräunlichen Klümpchen in Chloralhydratlösung erhaltenen Präparate, bei denen die Identität mit Mutterkornpulver nach verschiedenen Richtungen auf das schärfste hervortrat, nur begrenzt haltbar, insofern nach einiger Zeit, oft schon nach 1 bis 2 Tagen, die ursprüngliche feste Gewebesubstanz

des Objektes in dem Tropfen der Einlegeflüssigkeit vollkommen zerflossen zu sein schien, so dafs in dem nun schwach rötlich gefärbten Liquidum mit gleichem Instrumente und bei gleicher Vergrößerung und Beleuchtung nunmehr keinerlei Andeutung des ursprünglichen Gewebebildes, sondern höchstens das Vorhandensein mehr oder weniger zahlreicher punktförmiger Elemente sichtbar war. Eine analoge, aber allerdings weit weniger intensive und namentlich weit langsamere Wirkung zeigte das Chloralhydrat auch fein pulverisiertem Mutterkorn gegenüber. Es mag hier bemerkt werden, dafs die Quellungswirkung der konzentrierten Chloralhydratlösung auf Cellulose sich sehr gut bei Kontakt mit reiner, entfetteter Baumwolle und, noch auffallender, mit nitrierter Cellulose oder auch mit Pyroxylinpapier beobachten läfst. Wenn ungeachtet des Kontaktes mit den Verdauungssäften die in Frage stehende Substanz das im Mutterkorn reichlich vorhandene fette Öl nahezu in gleicher Menge und noch in derselben Verteilung aufwies, wie die gepulverte, nicht entölte Droge, so war dies nicht a priori zu erwarten und deutet doch wohl auf eine ziemlich stabile Verbindung oder, um den Ausdruck eines bekannten verstorbenen Chemikers zu gebrauchen, „Vergesellschaftung“ des Fettes mit anderweitigen, wahrscheinlich eiweifsartigen Substanzen des Mutterkorns, also auf Verhältnisse, welche eine ähnliche Fixation des fetten Öles bedingen, wie wir sie bei manchen Samen beobachten können, bei denen verschiedene Methoden der Entölung sehr stark differierende Ergebnisse liefern. Sehr wesentlich verändert zeigte sich dagegen bei der Substanz der Klümpchen die Verteilung des Farbstoffs, bei der eine intensivere Wirkung des Verweilens in den Verdauungswegen des lebenden und hernach des toten Körpers unverkennbar war. Während bei Mutterkornpulver die der Aufsenschicht angehörenden Partikel auch in einer Flüssigkeit, welche auf die Mutterkornfarbstoffe lösend einwirkt, längere Zeit hindurch eine scharf abzugrenzende Lokalisierung des Farbstoffs in den äufsersten Zellenreihen des Randes aufweisen, wobei die dunkel-violettrote Färbung der betreffenden Gewebepartien nur allmählich an Intensität abnimmt, erschien in der unter dem Mikroskope liegenden, auf dem Objektglase zerteilten Substanz die Färbung ziemlich gleichmäfsig verteilt, wenn auch die rehbraune, deutlich ins rötliche spielende Farbe der fein verteilten Gewebemasse jeweilen an einzelnen Stellen des Objektes eine etwas dunklere, an anderen Stellen eine etwas hellere war. Die bei dieser Untersuchung in grofser Zahl präparierten Objekte verhielten sich alle so, dafs auf eine weitgehende,

wenn auch nicht vollständige Diffusion des Farbstoffes aus seinem ursprünglichen Sitze in das sonst farblose Gewebe der Droge geschlossen werden mufste, und nur da und dort waren bei einzelnen Präparaten Stellen zu entdecken, bei denen eine noch merkliche Anhäufung färbenden Stoffes an einzelnen Gewebepartien zu konstatieren war. Diese Stellen verhielten sich ungefähr so wie gefärbte Fragmente aus *Pulvis secalis cornuti*, auf welche das den Farbstoff leicht lösende Chloralhydrat (s. folgender Abschnitt) einige Zeit eingewirkt hat und die sodann, mit ähnlichen in Wasser oder Glycerin liegenden Partikeln verglichen, eine auffallend hellere, abgeblafste Färbung aufweisen. Es mufs daher die in diesem Falle beobachtete, den Farbstoff betreffende und auf dessen Diffusion durch die ganze Substanz gerichtete Aufschliefsung der gepulverten Droge in den Verdauungsorganen als eine charakteristische Erscheinung betrachtet werden, welche da besondere Beachtung verdient, wo Mutterkorn, welches kürzere oder längere Zeit im menschlichen Körper verweilte, zu nachträglicher Untersuchung gelangt; in solchen Fällen kann durch das besprochene abnorme Verhalten die Erkennung der fein zerteilten Droge, wenn zur Vergleichung gewöhnliches Mutterkornpulver beigezogen wird, anfänglich wesentlich erschwert werden, zumal da, wo nur schwächer vergröfsernde Mikroskope zur Verfügung stehen sollten.

Anläfslich gewisser Kapillaritätsversuche, die behufs Isolierung des charakteristischen Farbstoffes aus der Klümpchensubstanz angestellt wurden, traten einige wenige Fragmente zu Tage, welche offenbar der aufschliefsenden Wirkung der Körpersäfte, wenigstens zu einem grofsen Teile, entgangen sein mufsten und bei denen die Diffusion des Farbstoffes nicht oder nur partiell eingetreten, vielmehr die Lokalisierung desselben in den äufsersten Zellenreihen der Randpartie ebenso deutlich zu konstatieren war, wie in entsprechenden Partikeln mit Wasser oder Glycerin benetzten Mutterkornpulvers. Diese auf unerwartete Weise entdeckten Partikel konnten, wie sich aus der Durchmusterung von nahezu hundert verschieden vorbereiteten Präparaten aus der Untersuchungssubstanz ergab, in derselben nur in sehr geringer Zahl vorhanden sein, trotzdem ermöglichten sie einen zuverlässigen Abschlufs der optischen Prüfung, da sie, zumal unter Nelkenöl oder Chloralhydrat betrachtet, auch bei stärkeren Vergröfserungen von gleich behandelten Teilchen gepulverten Mutterkorns, welche der Randschicht angehörten, schlechterdings nicht unterschieden werden konnten, abgesehen freilich von einer etwas helleren Färbung der violett-braunroten Zellen.

Die erwähnte aufschliefsende Wirkung der Verdauungsorgane beschränkte sich jedoch bei der zur Untersuchung vorliegenden, vermutlich unter Mithilfe mucinhaltiger Flüssigkeit zusammengeballten Substanz nicht allein auf die Lösung und diffuse Verteilung des Farbstoffes, sondern trat auch in einigen weiteren, wenn auch keineswegs sehr auffallenden, anatomischen Veränderungen zu Tage. Einmal war die früher erwähnte, nicht selten zwischen den Zellöffnungen von Mutterkornschnitten bemerkbare granulöse Materie nicht mehr oder nur äufserst spärlich aufzufinden; sodann traten an manchen Stellen der zahlreichen kleinen Partikel die Zellumrisse des Pseudo-Parenchyms merklich deutlicher und schärfer hervor, als bei Mutterkornpulver, das unter gleichen Verhältnissen untersucht wurde, während andererseits an den Randstellen zahlreicher Fragmente infolge intensiverer Wirkung chemisch differenter Flüssigkeit das Gewebe nur noch in sehr feinen, kaum mehr erkennbaren Umrissen zu beobachten war und sich in einem der Lösung nahen Zustande befand, wie dies etwa bei den im Tragant vorkommenden Gewebefragmenten der Fall ist.

Endlich möge als weitere Abweichung des Untersuchungsobjektes von unverändertem Mutterkornpulver noch der Umstand Erwähnung finden, dafs die Klümpchenmasse sich durch leichtes Verreiben mit Flüssigkeit in zahllose kleine, im übrigen ziemlich gleichmäfsige Gewebsfragmente zerteilen liefs, während bei gleicher Behandlung frisches Pulver der Droge das Bild eines Gemenges kleiner und kleinster Partikel mit zahlreichen gröfseren zusammenhängenden Gewebefetzen aufweist. Angesichts der besprochenen Differenzen in dem mikroskopischen Bilde des Untersuchungsobjektes und des gewöhnlichen Mutterkornpulvers schien es zur Ergänzung der Ergebnisse der Prüfung wünschenswert, künstliche Verdauungsversuche mit frischem Mutterkornpulver anzustellen, um darüber Aufschlufs zu erlangen, ob die etwas abweichenden mikroskopischen Verhältnisse vorzugsweise auf den Kontakt des dem Mageninhalte entnommenen Prüfungsobjektes mit den Verdauungssäften oder eher auf nachträglich in der Leiche eingetretene Wirkung von Fäulnisvorgängen zurückzuführen seien. Die betreffenden Versuche wurden im physiologischen Institute der Hochschule durch Herrn Assistent Gürber vorbereitet und dabei mehrere kleinere Portionen frisch gepulvertes *Secale cornutum* mit künstlichem Magensaft, der in seiner Zusammensetzung mit menschlichem Magensaft möglichst übereinstimmte und in den einzelnen Versuchen in der Konzentration etwas variierte, zusammengebracht und,

unter öfterem Schütteln, teils während 12, teils während 24 Stunden bei Körpertemperatur digeriert; in derselben Weise wurden einige mit Speichel angesetzte Proben behandelt. Die hierauf vorgenommene mikroskopische Prüfung der von den Verdauungsflüssigkeiten abgetrennten Proben der gepulverten Drogen zeigte, dafs in der That in beiden Fällen, vorzugsweise bei Einwirkung relativ konzentrierten Magensaftes, eine analoge Aufschliefsung erfolgt war, wie sie die Materie aus dem Mageninhalte zeigte, insbesondere war die Extraktion und diffuse Verteilung des Farbstoffes und die Desaggregierung der kleineren Partikel des ursprünglichen Pulvers in zahllose kleinere Teile unverkennbar. Doch verdient hervorgehoben zu werden, dafs die Wirkung in diesen beiden Richtungen auch bei längerem Kontakt des Pulvers mit den erwähnten verdauenden Säften eine auffallend schwächere war, als sie bei der Substanz des Objektes stattgefunden haben mufste. Namentlich war die Diffusion des Farbstoffes niemals eine so vollständige, dafs eine gleichmäfsig hell rötlich-braune Färbung der Gewebeteilchen zu beobachten gewesen wäre! vielmehr blieben an den entsprechenden, der Randschicht angehörigen Partikeln die äufseren Zellenreihen noch relativ stark gefärbt und verrieten den ursprünglichen, ausschliefslichen Sitz des violettroten Farbstoffs. Man wird aus diesen Beobachtungen den Schlufs ziehen dürfen, dafs die chemische und physikalische Wirkung der künstlichen Verdauungssäfte im lebenden Körper durch eine Anzahl weiterer Faktoren erhöht und beschleunigt wird und dafs überdies auch die später hinzutretende beginnende Verwesung nicht ohne Einflufs auf die Veränderung der im Magen befindlichen Mutterkornsubstanz geblieben ist.

II. Über den Farbstoffnachweis bei Secale cornutum aus Mageninhalt.

Über den chemischen Nachweis des Mutterkornes glaubte ich mich in dem abgegebenen Gutachten im Anschlufs an die Resultate der optischen Prüfung in nachstehenden Worten äufsern zu sollen:

> „Wenn nun schon die mikroskopische Untersuchung der mehrfach erwähnten Klümpchen mit Bestimmtheit auf *Secale cornutum* hindeutete, so traten noch einige mehr physikalisch-chemische Merkmale des in Frage stehenden Objektes bestätigend hinzu. Dieselben beziehen sich auf den Farbstoff des Mutterkornes. Die arzneilich wirksamen, chemischen Bestandteile dieser Droge zeichnen sich durch einen hohen Grad von Zersetzbarkeit,

zumal in Gegenwart von verwesenden Substanzen, aus, so dafs deren Nachweis in dem Material der Klümpchen — selbst abgesehen von der allzugeringen Menge der Substanz, welche nicht einmal 1 g betrug —, a priori ebenso aussichtslos war, als deren chemische Auffindung in dem übrigen Mageninhalte und sonstigen bei der Obduktion entnommenen Eingeweideteilen. Die einzige einigermafsen widerstandsfähige (spezifische) Substanz des Mutterkorns ist dessen Farbstoff, der übrigens nicht, wie früher angenommen, eine einfache, einheitliche chemische Verbindung darstellt, sondern ein Gemenge mehrerer Stoffe, die zweifellos von verschiedener Haltbarkeit sind und unter denen ein violett-braunroter Farbstoff, das sogenannte Sklererythrin oder Erythrosklerotin, prädominiert."

Von diesem Gesichtspunkte aus konnte bei dem Bestreben, die mikroskopische Identifizierung des Untersuchungsobjekts durch chemische Beweismittel zu ergänzen, nur von dem Versuche die Rede sein, mit der geringen noch restierenden Substanzmenge den Farbstoff so zur Anschauung zu bringen, dafs derselbe mit demjenigen eines zur Kontrolle beigezogenen Mutterkornpulvers verglichen werden konnte.

Bekanntlich wird der Mutterkornfarbstoff — wenn wir mit diesem Ausdruck der Einfachheit halber das Gemenge von Dragendorff's Erythrosklerotin mit „Sklerojodin" und vielleicht noch anderweitigen Stoffen bezeichnen wollen — von der Droge nur sehr schwer und in sehr kleinen Mengen an kaltes reines Wasser abgegeben, etwas leichter an warmes Wasser. Das Lösungsvermögen des Wassers wird jedoch durch Zusatz von Säuren, wie namentlich Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Salzsäure, sehr wesentlich erhöht und es resultieren auf diese Weise rötlich gefärbte Lösungen, während andererseits verdünnte alkalische Lösungen (sowohl wässerige Lösungen von Ammoniak und Alkalihydraten als auch von Alkalicarbonaten und gewissen alkalisch reagierenden Salzen), denen ebenfalls das Vermögen leichterer Extraktion des Farbstoffes zukommt, mehr violettrote, zuweilen etwas mifsfarbige Flüssigkeiten liefern. Viel stärker macht sich das Lösungsvermögen der Säuren und Alkalien dem Mutterkornfarbstoff gegenüber im Gemenge mit Alkohol geltend. Während neutraler Alkohol, z. B. von 80 Volumprozenten, mit *Secale cornutum* in einem bestimmten Verhältnisse maceriert, bekanntlich eine rötlich-braune Tinktur liefert, entsteht unter denselben Bedingungen, wenn zuvor dem Alkohol $^1/_{10}$ bis $^1/_5$ Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt wurde, eine intensiv

kirschrote Lösung, die bei stärkerer Konzentration einen Stich ins Violette zeigt. Alkalihaltiger Weingeist, so z. B. ein Gemisch von absolutem Alkohol mit konzentriertem Salmiakgeist, zieht den Farbstoff mit violetter Farbe aus. Selbst kleine Mengen, wie einige Centigramme Mutterkornpulver, geben, mit einigen Grammen eines stark sauren oder stark alkalischen Alkohols extrahiert, Auszüge, welche die charakteristische hell kirschrote oder bräunlich-violette Färbung aufweisen.

Nachdem anläfslich der Verwendung von Chloralhydrat bei der mikroskopischen Untersuchung des *corpus delicti* konstatiert worden war, dafs die Chloralhydratlösung, in welche kleine Bruchteile der schon öfter erwähnten Klümpchen eingetragen wurden, sich relativ schnell kirschrot färbte, lag der Gedanke nahe, die Löslichkeit des Mutterkornfarbstoffes in einer Auflösung dieses Präparates näher zu prüfen. Es ergab sich sehr bald die, wenn ich mich nicht täusche, in der bisherigen Litteratur noch nicht hervorgehobene Thatsache, dafs konzentrierte Lösungen des Chloralhydrates, welche 50 Proz. oder, wie die zu mikroskopischen Zwecken meist benutzten Lösungen, 60 bis 65 Proz. dieser Verbindung enthalten, den in der Rindenschicht des Mutterkorns enthaltenen Farbstoff, namentlich aus der gepulverten Droge, auffallend leicht und rasch, besonders aber relativ vollständig extrahieren, was schon daraus hervorgeht, dafs Mutterkornpulver, welches mit der genannten Chlorallösung übergossen worden ist, schon nach kürzerer Zeit, bei Besichtigung der Pulverfragmente mit bewaffnetem Auge, eine ähnliche Diffusion des Farbstoffes in das ursprünglich farblose Gewebe zeigt, wie sie im ersten Abschnitt dieser Mitteilung für die durch Verdauungssäfte veränderte Droge hervorgehoben wurde. Die Färbung der durch wässerige (und alkoholische) Chloralhydratlösung aus *Secale cornutum* erhaltenen Flüssigkeit ist erwähntermafsen eine intensiv kirschrote, selbst dann, wenn z. B. das Mutterkornpulver durch vorherigen Kontakt mit alkalisch reagierendem Speichel oder sonstigen verdünnten Alkalilösungen grauviolette Färbung angenommen hat.

Auf Grund dieser Erfahrungen wurden zur Prüfung der dem Magen entnommenen Klümpchen auf Mutterkornfarbstoff die beiden Flüssigkeiten, nämlich 1. Chloralhydratlösung und 2. stark mit Schwefelsäure versetzter Alkohol benutzt. Das letzgenannte Reagens wurde in Form eines „Acid. sulf. dil. spir.“, teils 20proz., teils von der Stärke der „Mixt. sulfuria-acida“, angewendet. Beide Extraktionsmittel lieferten, wenn dieselben einerseits mit kleinen Portionen der bräunlich-grauen

Klümpchen, andererseits mit thunlichst entsprechenden kleinen Mengen *Pulv. Secal. corn.* verrieben und während einiger Minuten teils maceriert, teils bei 30 bis 40° digeriert wurden, nach der Sedimentierung der Substanz und allfälligen Abtrennung durch ganz kleine Filter Flüssigkeitstropfen, welche, von gewissen Unterschieden der Intensität abgesehen, jeweilen in der spezifischen Färbung vollkommen übereinstimmten, wenn sie im Porzellanschälchen oder im Uhrglas auf weifsem Grunde, endlich auch, wo die Menge hinreichte, im durchfallendem Lichte betrachtet wurden. Die so erhaltenen Farbstofflösungen verrieten ihre Identität noch weit schärfer, wenn dieselben entweder auf möglichst weifses Filtrierpapier gröfster chemischer Reinheit aufgetropft oder in Streifchen eines solchen aufgesogen wurden. Es entstanden hierbei Flecke oder Schichten, deren Ränder sich sehr bald etwas bräunlich verfärbten, während die Hauptfläche längere Zeit (für Tage und Wochen) eine charakteristische hellrote Färbung beibehielt. Diese Farbstofflecke waren bei annähernd gleicher Intensität der Farbe der Lösung untereinander so übereinstimmend, dafs dritte Beobachter dieselben in der Regel verwechselten und nicht zu unterscheiden vermochten, welche von dem *corpus delicti* oder aber von frischem *Pulv. Secal. corn.* herrührten. Die Übereinstimmung der beiderseitigen Farbstofflecke trat besonders deutlich in der erwähnten bräunlichen Verfärbung der Ränder und überdies auch darin zu Tage, dafs beim Benetzen der gefärbten Stellen mit ammoniakhaltigem Alkohol derselbe Übergang zu einer schmutzig violetten Färbung eintrat, mochte der Farbstoff aus dem Hauptobjekt oder aus der Kontrollsubstanz mit schwefelsäurehaltigem Alkohol oder mit Chloralhydratlösung extrahiert worden sein. Hier mag auch die Bemerkung Platz finden, dafs ich noch keinen in Wasser unlöslichen oder schwer löslichen, dagegen in Chloralhydrat löslichen violettroten Farbstoff vegetabilischer Drogen oder Genufsmittel kennen gelernt habe, welcher unter den soeben für Mutterkorn beschriebenen Versuchsbedingungen Lösungen oder Flecke geliefert hätte, die mit denjenigen aus genannter Droge wirklich übereinstimmten.

Nach zwei Richtungen verhielt sich allerdings die Substanz des Untersuchungsobjektes etwas abweichend von gewöhnlichem Mutterkorn, insofern dieselbe, direkt mit weingeistigem Ammoniak behandelt, nicht wie normales „*Pulv. Secal. corn.*“ eine violette, sondern eine bräunliche Lösung und bei Auftropfen auf Filtrierpapier entsprechende Flecke ergab, und zweitens bei Anstellung der im nächsten Abschnitt zu besprechenden

Hoffmann-Kandel'schen Reaktion auf Mutterkornfarbstoff eine abnorme Färbung erzeugte. Beide Abweichungen von dem normalen Verhalten gewöhnlichen Mutterkorns sind, wie mir scheint, darauf zurückzuführen, dafs die zu untersuchende Substanz längere Zeit in einem menschlichen Körper verweilt hatte und unter solchen Umständen, sowohl durch die Verdauungssäfte als durch später hinzutretende Fäulnis, gewisse Veränderungen der chemischen Bestandteile und damit auch der vorhandenen Farbstoffe eintreten konnten.

Endlich möge noch Erwähnung finden, dafs die Anwesenheit von Mutterkornfarbstoff in dem Untersuchungsobjekte auch noch durch eine zufällige, nachträglich gemachte Beobachtung dargethan wurde. Wie in Abschnitt I bemerkt, wurde die anfänglich über den graubraunen Klümpchen stehende farblose Flüssigkeit wegen ihres Gehaltes an unangenehm riechenden Zersetzungsprodukten abgegossen und durch (mit etwas Schwefelsäure) angesäuertes, überdies mit kleinsten Mengen von Thymol vermischtes Wasser ersetzt. Nach Beendigung der Untersuchung zeigte sich diese, während etwa 8 Tagen mit den allmählich verbrauchten Klümpchen in Kontakt stehende Flüssigkeit hell rehbraun gefärbt mit deutlich rötlicher Nuance, und diese Färbung erwies sich absolut identisch mit derjenigen 1. eines ebenso angesäuerten, etwas thymolhaltigen kalten Aufgusses von Mutterkornpulver, der nach mehrtägigem Kontakt abfiltriert wurde, und 2. der künstlich hergestellten Verdauungsflüssigkeit, welche (s. o. Abschnitt I) während einiger Tage auf dieselbe Droge eingewirkt hatte und selbstverständlich weder Thymol noch Schwefelsäure, an Stelle letzterer vielmehr kleine Mengen Salzsäure enthielt. Letztgenannte beide Flüssigkeiten wurden zum Zwecke genauer Vergleichung des charakteristischen Farbtones zuvor durch Verdünnung mit destilliertem Wasser auf gleiche Intensität der Färbung wie die erstgenannte Elüssigkeit reduziert. Unter solchen Bedingungen wurde eine sichere Unterscheidung der drei Liquida ebensowenig möglich, wie diejenige der oben besprochenen Farbstofffiecke auf Papier, wie denn auch die Färbung der in jener sauren Flüssigkeit noch übrig gebliebenen letzten kleinen Residua der Klümpchen vollkommen mit der Farbe des künstlich verdauten Pulvers von *Secale corn.* übereinstimmte. In beiden Fällen hatte demnach auch relativ schwach angesäuertes Wasser lösend auf die Farbstoffe gewirkt, wenn auch zweifellos unter diesen Umständen die färbenden Materien der Droge noch sehr hartnäckig in den betreffenden Gewebsschichten zurückgehalten werden.

III. Über die Verwertung des Chloralhydrates zur Prüfung auf Mutterkorn, in Kombination mit der Hoffmann-Kandel'schen Methode.

Vor einigen Jahren hat Professor A. Hilger in Erlangen (Archiv d. Pharm. 1885, p. 828 u. ff.) in einer Mitteilung „Über die Erkennung von Mutterkorn in Mehlsorten" zunächst die wichtigeren, in der einschlägigen Litteratur bekannten Methoden zum Nachweise von *Secale cornutum* citiert (1. Verwertung des Färbungsvermögens von Mutterkorn bei Anwendung von angesäuerten alkoholischen und ätherischen Flüssigkeiten, 2. Anwendung von Borax, 3. Anwendung von Kalilauge (Trimethylaminbildung) und 4. spektroskopischer Nachweis) und sodann, auf vergleichende Prüfung und Anwendung der einzelnen Vorschläge gestützt, seine Ansicht dahin ausgesprochen, dafs „die Methode von E. Hoffmann wegen ihrer Einfachheit, Zuverlässigkeit und Empfindlichkeit bei richtiger Durchführung unstreitig den Vorzug verdient." Diesem Urteile kann ich mich, insoweit meine bisherigen Erfahrungen reichen, nur anschliefsen, wie denn das besagte Verfahren auch in der neuesten Auflage von Dragendorff's trefflichem Werke: Die gerichtlich-chemische Ermittlelung von Giften etc., III. Aufl., Göttingen 1888, p. 345, empfehlende Erwähnung findet.[1]) Die Hoffmann'sche Methode, welche bekanntlich auf der Löslichkeit des Mutterkornfarbstoffes in saurem Äther und seinem Übergange aus dieser Lösung in eine alkalische wässerige Flüssigkeit beruht, wurde von Hilger bei seinen Versuchen mit mutterkornhaltigem Mehl so ausgeführt, dafs 10 g der Substanz mit 20 g Äther (pro Gramm $^1/_2$ Tropfen Acid. sulfur. dilut. führend) mehrere Stunden lang und unter häufigem Schütteln bei Zimmertemperatur maceriert wird. Nach dem Abfiltrieren bringt man das Filtrat durch Auswaschen mit Äther wieder auf die ursprüngliche Flüssigkeitsmenge und setzt ca. 1 g gesättigter Lösung von Natriumbicarbonat zu, wobei nach wiederholtem Durchschütteln der Farbstoff in die wässerige Lösung übertritt und dieselbe rotviolett färbt. Auf diese Weise kann, wie Hilger angibt, bei Anwendung von 10 g Mehl noch 0,01 Prozent Secale cornut. sicher nachgewiesen werden. Indem ich diese Daten bestätige, möchte ich immerhin bei diesem Anlasse darauf hinweisen, dafs nicht nur die Verminderung der relativen,

[1]) Der betr. Passus lautet: „Trotzdem kann man Hilger beistimmen, wenn er die eben besprochene Hoffmann'sche Methode als die beste bisher bekannt gewordene bezeichnet."

sondern auch der absoluten Quantität des in einer Mischung vorhandenen Mutterkorns auch dieser Reaktion ein Ziel setzt, so dafs z. B. in 1 g Mehl wohl noch 1 mg der genannten Droge, nicht aber $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ mg scharf und deutlich nachgewiesen werden kann, während die Erkennung von 1 mg in 10 g der Mehlmischung, wie es der oben erwähnte Autor schon angibt, sicher gelingt, zumal wenn der Extraktion mit saurem Äther die Quellung des Mehles mittels etwas Kalilauge vorhergegangen ist. Die rotviolette Färbung der Bicarbonatlösung läfst sich, falls die Mutterkornmengen nicht allzugering sind, auch sehr schön und auffällig in Form einer Zonenfärbung beobachten, wenn die farbstoffhaltige Ätherlösung der alkalischen Flüssigkeit sorgfältig aufgeschichtet und nach einigen Minuten die Berührungsfläche in auffallendem Lichte auf weifsem Grunde betrachtet wird. Eine solche Zonenreaktion tritt noch sehr deutlich ein, wenn z. B. 0,01 g *Pulv. Secal. corn.* in Mischung mit 1 g Mehl extrahiert wird, läfst sich jedoch auch noch leicht wahrnehmen, wenn nur 0,003 g *Secal. corn.* nicht mit Mehl, sondern mit einer indifferenten mineralischen Substanz, z. B. mit 1 g reinen Bimssteinpulvers, gemengt wird, wogegen bei niedrigeren Verhältnissen selbstverständlich nur die Ausschüttelung mittels der Bicarbonatlösung zum Ziele führt.

Es war in dem konkreten Falle, an den sich diese Mitteilungen anschliefsen, naheliegend, auch diese Hoffmann'sche Farbstoffreaktion beizuziehen, wobei in zwei Versuchen nur kleinste Quantitäten von wenigen Centigrammen der „Klümpchen“ mit $^1/_4$ bis $^1/_2$ ccm angesäuerten Äthers behandelt wurden. Das Ergebnis war insofern ein negatives und jedenfalls an und für sich nicht entscheidendes, als sowohl bei Überschichtung, als bei eigentlicher Ausschüttelung keine rotviolette, sondern nur eine bräunliche Färbung entstand. Es erinnerte dieses Resultat an die von Hilger in dem citierten Aufsatze mitgeteilte Beobachtung, wonach bei Einwirkung eines Malzauszuges auf ein Mehl-Mutterkorngemenge, behufs Verzuckerung der Stärke und mikroskopischen Nachweises (nach dem Vorschlage von Steenbusch; s. Berl. Ber. 16, 2449) das unverdaut gebliebene Mutterkorn die erwähnte Erscheinung nicht mehr zeigte, was Hilger mit den Worten notifiziert: „Diese Rückstände, obgleich dieselben noch das Gewebe des Mutterkorns erkennen liefsen, gaben jedoch die Hoffmann'sche Reaktion nicht mehr, jedenfalls nur deshalb, weil der Farbstoff des Mutterkorns durch die erwähnte Behandlung (Einwirkung der Diastase) eine Extraktion und

auch eine Veränderung erfahren hat.“ Dafs auch im hier vorliegenden Falle das negative oder zum mindesten höchst undeutliche Ergebnis der erwähnten Reaktion auf den vorherigen längeren Kontakt der aus Mutterkorn bestehenden Klümpchen mit chemisch verändernden und lösenden Stoffen (hier also mit dem Fermente und der Säure des Verdauungssaftes) zurückzuführen war, dürfte um so eher angenommen werden, als Beobachtungen mit einem längere Zeit in künstlichem Magensafte macerierten Mutterkornpulver (s. oben) zeigten, dafs die so behandelte Droge im Vergleiche mit unverändertem *Secale cornutum* bei Anwendung der Hoffmann'schen Reaktion nur äufserst schwache Färbung zeigte. Da aber andererseits, wie früher dargethan wurde, die Klümpchensubstanz sowohl an stark sauren Alkohol als namentlich an konzentrierte Chloralhydratlösung noch Mutterkornfarbstoff in deutlich erkennbaren Mengen abgab, so lag die Vermutung nahe, dafs angesäuerter Äther, wie er bei jener Methode zur direkten Extraktion der Substanz angewendet wird, die bereits durch anderweitige Flüssigkeiten oberflächlich ausgelaugten Mutterkornpartikel weniger leicht durchdringt, als dies die beiden letztgenannten Lösungsmittel vermögen, und dafs vielleicht überhaupt der mit rothvioletter Färbung aus dem sauren Äther in die Bicarbonatlösung übergehende Stoff nicht der in *Secale cornutum* prädominierende Farbstoff, das Erythrosklerotin, sondern ein zweiter, in kleinerer Menge vorhandener Farbstoff ist. Jedenfalls führten diese Erwägungen, deren Berechtigung für den Augenblick dahingestellt bleiben mag, zu Versuchen, welche dahin gerichtet waren, die lösende Wirkung der Chlorallösung auf die färbenden Substanzen der besagten Droge mit der Hoffmann'schen Reaktion zu kombinieren und letztere eventuell noch schärfer und empfindlicher zu gestalten. In der That entsprach der Erfolg den gehegten Erwartungen, denn wenn *Secale cornutum* auch nur in kleinster Quantität mit der oben erwähnten konzentrierten Chlorallösung extrahiert, nach einiger Zeit $^1/_4$ bis $^1/_3$ Volum säurehaltiger Äther hinzugefügt, geschüttelt und zuletzt die ätherische Schicht abgegossen resp. abfiltriert wird, so erzeugt dieses Filtrat, auf eine Lösung von *Natr. bicarb.* geschichtet, nach kurzer Frist an der Berührungsfläche der beiden Lösungen die charakteristische rötlichviolette Zone. Eine solche Färbung ist noch deutlich wahrzunehmen, wenn beispielsweise eine Mischung von 1 g Bimssteinpulver mit 0,0005 *Secale cornutum*, sowie wenn ein Gemenge von 1 g Mehl mit 0,001 *Secale cornutum* in angegebener Weise behandelt wird. In den Fällen, wo es

sich um Untersuchung einer Mischung von Mehl (oder anderen amylumreichen Pflanzenpulvern) mit Mutterkorn handelt, wird am besten so verfahren, dafs man die Substanz während einiger Stunden mit der Chlorallösung in Kontakt läfst; es bildet sich ein dicklicher, durch Zusatz von wenig Wasser leicht etwas dünnflüssiger werdender Kleister, der sich ohne Schwierigkeit mit angesäuertem Äther ausschütteln läfst. Bei Abwesenheit sehr geringer Mutterkornmengen wird die Färbung an der Berührungszone (in einem möglichst weiten, verschliefsbaren Cylinderchen) erst nach Verlauf von 20 bis 30 Minuten sichtbar, wogegen dieselbe bei Ausschüttelung des Athers mit der alkalischen Lösung zwar rascher, aber nicht immer ebenso scharf und auffallend eintritt.

Es erschien wünschenswert, die eben beschriebene etwas modifizierte Reaktion auch bei dem hier in Rede stehenden Objekte zur Anwendung zu bringen; leider war dasselbe durch die vorhergegangenen Operationen bis auf minime Reste, welche absichtlich intakt reserviert wurden, aufgebraucht, es konnte deshalb nur das mehrfach erwähnte, mit Magensaft behandelte Mutterkornpulver nach der neuen Methode geprüft werden. Immerhin ergab diese Prüfung das interessante Resultat, dafs kleine Portionen von wenigen Centigrammen der „künstlich verdauten" Droge, welche mit der einfachen Hoffmann'schen Reaktion nur sehr schwache Färbungen erzeugten, nunmehr nach vorheriger Behandlung mit Chlorallösung an den Äther genügende Mengen der fraglichen Substanz abgeben, um, unter analogen Versuchsbedingungen, sehr starke Färbungen zu veranlassen.

Aus den mitgeteilten Beobachtungen dürfte ersichtlich sein, dafs unter Umständen die genannte, durch Einschaltung von Chlorallösung[1] erweiterte Methode des Nachweises von Mutterkornfarbstoff sowohl bei Mehl- und Brotuntersuchungen, als auch in forensischen Fällen, wo es sich um die Auffindung der besprochenen physiologisch so wirksamen Droge in medikamentösen Gemengen, in Speiseresten oder Leichenteilen

---

[1] Die alkoholische Chloralhydratlösung wirkt, wie sich mittels einer vom Herrn Professor Dragendorff in Dorpat freundlichst überlassenen Probe Sklererythrin konstatieren liefs, auf den Mutterkornfarbstoff noch energischer lösend ein als die wässerige Chlorallösung und wird deshalb, wenn auch nicht zur modifizierten Hoffmann'schen Reaktion, doch in den Fällen mit Vorteil verwendbar sein, wo es sich, z. B. behufs spektroskopischer Prüfung, um direkte Extraktion des Farbstoffs aus kleinen Mengen Materials handelt.

handeln kann, nicht zu unterschätzende Dienste zu leisten vermag. Da überdies die Identifizierung von *Secale cornutum* im Mageninhalte auf Grund mikroskopischer und chemischer Prüfung, soweit wenigstens meine Kenntnis der forensischen Litteratur geht, bis anhin wohl nur selten stattfunden hat, so schien mir die eingehende Erörterung dieses Falles und die Mitteilung der in diesem Abschnitte enthaltenen Versuche, die zum gröfseren Teile von Herrn Assistent H. Rordorf ausgeführt wurden, im Interesse weiterer Fachkreise geboten.

IV. Über Glykosid- und alkaloidartige Reaktionen bei gewissen relativ indifferenten Drogen (Herba Cardui benedicti und Pasta Guarana).

1. Wie oben in Abschnitt I erwähnt, war in dem besprochenen gerichtlichen Falle dem Experten u. a. auch ein medikamentöses Pulvergemisch zur Untersuchung zugestellt worden, welches sich bei näherer Prüfung als ein Gemenge indifferenter Substanzen (Eisenfeile, Veilchenwurzel und Cardobenediktenkraut) herausstellte. Da für diese Mischung die Gegenwart giftiger Substanzen nicht a priori ausgeschlossen war, so wurde dieselbe unter anderem auch einer Prüfung auf physiologisch wirksame, bezw. giftig wirkende Alkaloide und Glykoside unterworfen, wobei die durch neuere Erfahrungen etwas modifizierte Methode von Stas-Otto zur Anwendung kam. Nachdem schon bei Bereitung und Verdampfung der alkoholischen Auszüge ein Geruch wahrnehmbar gewesen war, der immer wieder an denjenigen des in gleicher Weise behandelten Digitaliskrautes erinnerte, wurden aus den ätherischen Ausschüttelungen der sauren Lösung Rückstände amorpher Natur erhalten, welche wenigstens in einer Richtung, nämlich durch das seinerzeit von Otto zuerst (?) beobachtete Verhalten zu Phosphormolybdänsäurelösung (grüne Färbung bei leichter Erwärmung mit diesem Reagens und intensiv blaugrüne Färbung bei nachherigem Zusatz von etwas Ammoniak), zum Teil auch durch eine bei Vermischung mit konzentrierter Schwefelsäure und Bromwasser entstehende rötliche Färbung Analogie mit Digitalisstoffen aufwiesen, welche bekanntlich bei Ausführung besagter Methode wenigstens partiell aus saurer Lösung in Äther übergehen. Anderweitige an Digitalin erinnernde Reaktionen hatte seinerzeit Dragendorff[1] bei seiner Arbeit „Über Nachweisung fremder Bitterstoffe im Biere“ mit

[1] Archiv d. Pharm. 1874, S. 389 u. ff.

Substanzen erhalten, die durch Ausschüttelung aus Dekokten von *Cnicus benedictus* isoliert waren und der Kürze halber als „Cnicin" bezeichnet werden können, wenn auch dieser Ausdruck vor der Hand noch ein variierendes Gemenge chemischer Species bezeichnet. Der Rückstand der von genanntem Autor vorgenommenen Benzinausschüttelung ergab einen in Äther löslichen und einen unlöslichen Anteil, welch letzterer mit konzentrierter Salzsäure Grünfärbung, mit konzentrierter Schwefelsäure und ebenso mit Fröhde's Reagens blutrote, allmählich in braunrot übergehende Färbung hervorrief. Wurden die Auszüge des Cardobenediktenkrautes vor der weiteren Behandlung mit Ausschüttelungsflüssigkeiten mittels basischen Bleiacetates gefällt, so ergaben sowohl der Benzin- als der Chloroformauszug grünlich-gelbe, bitter schmeckende Rückstände, welche mit konzentrierter Salzsäure keine Grünfärbung und mit konzentrierter Schwefelsäure oder Fröhde'schem Reagens keine Rotfärbung ergaben. Letzteres Reagens färbte diese Rückstände grünlich-braun bis schwarzbraun, während Schwefelsäure mit Zucker kirschrote Färbung hervorrief. Aus diesen Beobachtungen durfte der Schluſs gezogen werden, daſs der in Äther unlösliche Bitterstoff von *Cnicus benedictus*, welcher mit konzentrierter Salzsäure grüne Färbung giebt, durch basisches Bleiacetat fällbar ist, und daſs neben demselben in der Droge noch anderweitige Bitterstoffe vorkommen.

Was nun den erwähnten Rückstand betrifft, der aus jener Pulvermischung bei der Prüfung auf Alkaloide durch Verdampfung des ätherischen Auszuges aus saurer Lösung erhalten wurde, so ergab derselbe bei Behandlung mit Salzsäure keine Grünfärbung und erwies sich überdies bei Versuchen am Frosche als indifferent, während aus kleinen adäquaten Mengen Digitalispulver nach gleichem Verfahren erhaltene Rückstände beim physiologischen Experimente deutlichste Digitalinwirkung äuſserten. Es konnte schon aus diesem Grunde der besagte Rückstand, wiewohl er in einzelnen Reaktionen mit Digitalin übereinzustimmen schien, doch keineswegs mit Digitalisstoffen identifiziert werden; da aber nur mit kleinen Mengen des Untersuchungsobjektes operirt worden war, so lag es nahe, den Versuch mit einer etwas gröſseren Menge von Cardobenediktenkraut zu wiederholen, nachdem sich inzwischen durch pharmakognostischen Vergleich des fraglichen Pulvergemisches mit einem notorischen Gemenge von *Limatura ferri*, *Rhiz. Ireos fl.* und *Herb. Card. bened.* die vollkommene Identität beider

Pulver ergeben hatte. Es wurden deshalb 100 g frisch getrockneter gepulverter *Herb. Card. bened.* nach Anleitung der Methode von Stas-Otto mit genügender Menge Alkohols unter Zusatz von etwas Weinsäure in einem Kolben mit Rückflufskühler während 15 Minuten ausgekocht und dieselbe Operation zweimal wiederholt. Hierauf wurden die erhaltenen weingeistigen Liquida zur Extraktkonsistenz verdampft, mit etwas warmem Wasser digeriert und nach erfolgter Lösung filtriert. Das schwach gefärbte, klare Filtrat wurde sodann dreimal mit Äther ausgeschüttelt und ein Drittel der erhaltenen Ätherauszüge bei Seite gestellt. Den Rest der ätherischen Lösung dampfte man behufs Reinigung mit etwas Kalkbrei zur Trockne ein und zog die eine Hälfte des trockenen Rückstandes mit Äther, die andere mit einem Chloroformalkoholgemisch aus. Beide Auszüge wurden verdampft und ergaben amorphe Rückstände, welche, mit etwas Wasser aufgenommen, folgende Reaktionen zeigten:

Mit Gerbsäure, basischem Bleiacetat und Jod-Jodkalium entstanden Fällungen, von welchen die letztgenannte bald wieder verschwand. Dagegen bewirkte Kaliumquecksilberjodid keinen Niederschlag. Bei Erwärmung mit gelöster Phosphormolybdänsäure trat grüne Färbung ein, welche auf Zusatz von Ammoniak intensiv gräulich-blau wurde. Bei Kontakt mit konzentrierter Schwefelsäure entstand zunächst eine hellbraune Färbung, die im Laufe einer Viertelstunde in dunkel kirschrot überging; mit Schwefelsäure und etwas Bromwasser konnte nicht die bekannte Digitalisblütenfarbe, sondern nur eine rotbraune Mischfarbe hervorgerufen werden, und endlich löste Fröhde'sches Reagens die besagte Substanz mit brauner, bald braungrün (olivenfarbig) werdender Färbung auf. In ganz analoger Weise, wenn auch etwas weniger bestimmte Färbungen liefernd, verhielt sich auch der Verdampfungsrückstand der nicht durch Kalkbehandlung gereinigten Ätherausschüttelung.

Aus diesen Beobachtungen geht, in Bestätigung früherer Angaben Dragendorff's, hervor, dafs durch Behandlung saurer Auszüge von Cardobenediktenkraut mit diversen Ausschüttelungsflüssigkeiten Substanzen extrahiert werden können, welche in mehr als einer Richtung Analogie mit dem chemischen Verhalten gewisser Digitalinpräparate des Handels aufweisen, d. h. durch die Reaktion mit Salzsäure, mit Schwefelsäure und mit Phosphormolybdänsäure namentlich an das „Digitalin" Schmiedeberg's und an das Digitoxin, andererseits durch die Fällbarkeit mittels Gerbsäure oder basischem Bleiacetat an anderweitige Digitalisstoffe, wie Digitaleïn und Digitonin, erinnernd. Unter allen

Umständen wird deshalb bei Beobachtung digitalinartiger Reaktionen, nicht zum wenigsten in Fällen, wo die Untersuchung „auf Digitalis gerichtet" ist, erhöhte Vorsicht und Beiziehung der physiologischen Kontrollprüfung geboten erscheinen, wie dies übrigens von kompetenter Seite wiederholt empfohlen worden ist.

2. Anläfslich einiger toxikologisch-chemischer Übungsarbeiten im hiesigen Institute wurden nachstehende Beobachtungen über gewisse in *Pasta Guaraná* vorhandene, vorläufig noch nicht genauer bekannte Stoffe gesammelt. Ich glaube dieselben, im Anschlusse an frühere Notizen „über alkaloidähnliche Reaktionen des Cubebins" (Arch. d. Pharm. 1887, Heft 12), an dieser Stelle beifügen zu sollen, da es sich auch hier um Reaktionen handelt, die unter Umständen zu Verwechselungen mit längst bekannten Substanzen (Alkaloiden und auch Ptomainen) Anlafs geben können. Die mitzuteilende Beobachtung betrifft einen aus sauren (nicht aber aus alkalischen) Auszügen der Guanará in Äther übergehenden Stoff, der in verschiedener Beziehung ein mit Morphin höchst analoges Verhalten aufweist, sich von letzterem Alkaloide jedoch durch seine Löslichkeitsverhältnisse und die Art seines Übergehens in Ausschüttelungsmittel deutlich unterscheidet.

Wenn *Pasta Guaraná* entweder für sich allein oder im Gemenge mit indifferenten organischen Substanzen (oder auch mit alkaloidhaltigen Pflanzenpulvern, deren Alkaloide nur aus alkalischer Lösung an Äther übergehen) der Extraktionsmethode von Stas-Otto unterworfen wird, so werden durch sorgfältiges Eindampfen der ätherischen Ausschüttelungen aus saurer Lösung Rückstände erhalten, welche folgendes Verhalten zeigen:

a) Der fragliche Rückstand löst sich mit gelblicher Farbe in rektifizierter Schwefelsäure, welche Lösung bei Zusatz eines gleichen Volumens sogenannten stärkeren Fröhde'schen Reagens (0,01 Ammon-Molybdat in 1 ccm Schwefelsäure) eine intensiv kirschrote, rasch in rotviolett übergehende Färbung annimmt.
b) Rektifizierte Schwefelsäure, welcher kleine Mengen Kaliumnitrat (oder auch Nitrit) beigesetzt sind, löst die Substanz mit dunkel rotbrauner Farbe, welche erheblich intensiver und weniger bestimmt ist, als die dunkel zwiebelrote Färbung, welche unter gleichen Umständen mit Morphin entsteht.
c) Rektifizierte Schwefelsäure, in Verbindung mit Titansäure, erzeugte mit dem erwähnten Rückstande eine ins rötliche

spielende, schokoladenbraune Färbung, welche von derjenigen, welche das Morphin bei gleicher Behandlung ergibt, nicht oder nur bei genauester Vergleichung einigermafsen zu unterscheiden war.

d) Rektifizierte Schwefelsäure rief nach Zusatz von etwas basischem Wismutnitrat dieselbe schwarzbraune Färbung hervor, wie sie auch das Morphin im Kontakt mit den beiden genannten Reagentien in charakteristischer Weise zeigt.

e) Die auffallendste Analogie mit dem chemischen Verhalten des Morphins äufserte sich in der sehr intensiven reduzierenden Wirkung, welche der fragliche Guaraná-Stoff auf eine Mischung reinen Ferrichlorids mit reinem Ferridcyankalium, unter Bildung einer blauen Färbung bezw. eines blauen Niederschlages, ausübte, eine Reaktion, welche bekanntlich, neben anderen Reaktionen des Morphins, auch als Erkennungsmittel von Ptomainen vorgeschlagen worden ist.

Dagegen unterscheidet sich der aus sauren Guaraná-Auszügen in Äther übergehende Stoff von Morphin (ganz abgesehen von der eben genannten Eigenschaft) dadurch, dafs auch seine konzentrierteren Lösungen durch Eisenchlorid nicht, wie Morphinlösung, blau gefärbt werden, sondern nur etwas von gelb in hellbraun nachdunkeln, was ohne Zweifel auf die Anwesenheit kleiner Mengen in Äther übergegangenen Gerbstoffs zurückzuführen ist.

In Beziehung auf das Verhalten zu allgemeinen Alkaloidreagentien mag noch Erwähnung finden, dafs die wässerige oder mit stark verdünntem Alkohol bereitete Lösung jenes Rückstandes aus Guaraná wohl mit Jod-Jodkaliumlösung, dagegen nicht mit Meyer'schem Reagens (Quecksilberjodid-Jodkalium) und ebensowenig mit gelöster Phosphor-Molybdänsäure eine Fällung erzeugt. Dagegen bewirkt Gallusgerbsäure einen ziemlich kopiösen Niederschlag, was sich schon aus dem Umstande erklärt, dafs aus den sauren Guaranáauszügen eine gewisse Menge Coffeïn in den Äther eingeht.

Nach Konstatierung dieser Eigenschaften des aus sauren Guaranáextrakten in ätherische Lösung übertretenden Stoffes wurden dieselben Versuche unter etwas veränderten Verhältnissen, aber mit gleichem Ergebnisse wiederholt und sodann noch einige weitere Auszüge eines Gemenges von Guaraná-Paste mit ausgewaschenem und geglühtem feinem Sande, ebenfalls unter Anwendung angesäuerten Alkohols, hergestellt, um das Verhalten besagter Substanz in ihrer zunächst sauren, sodann alkalisch gemachten Lösung kennen zu lernen. Zu diesem Behufe wurde:

1. der saure Guaranáauszug, nach vorheriger Ausschüttelung mit Äether, alkalisch gemacht und sodann mit Äther extrahiert;
2. der saure Guaranáauszug, ohne vorherige Ausschüttelung, alkalisch gemacht und nunmehr mit Äther extrahiert;
3. der saure Guaranáauszug, nach vorheriger Ausschüttelung mit Äther, alkalisch gemacht und nunmehr mit Chloroform extrahiert;
4. der saure Guaranáauszug ohne vorherige Ausschüttelung alkalisch gemacht und zunächst mit Äther, sodann mit Chloroform extrahiert.

Es zeigte sich, dafs bei Ausschüttelung der alkalischen Flüssigkeiten mit Äther in letzteren kein Stoff übergeht, welcher die erwähnten morphinähnlichen Reaktionen zeigt. Alle diesbezüglichen Versuche ergaben ein negatives Resultat, gleichviel ob die sauren Auszüge zunächst mit Äther ausgeschüttelt oder direkt alkalisch gemacht und daraufhin erst mit Äther extrahiert wurden. In ganz analoger Weise verhielten sich die Guaranáauszüge bei alkalischer Reaktion gegen Chloroform (s. o. 3 u. 4), allerdings mit dem Unterschiede, dafs in dieses Lösungsmittel, namentlich wenn dasselbe ohne vorhergegangene Ausschüttelung der zunächst sauren Auszüge angewendet wurde, immerhin ganz kleine Mengen des signalisierten Stoffes übergingen, so dafs die Abdampfungsrückstände der Chloroformextrakte sowohl das Gemenge von Ferrichlorid und Ferridcyankalium schwach bläuten, als auch leicht reduzierend auf eine Lösung von Chromsäure in Schwefelsäure einwirkten.

Was das Verhalten dieser in gewissen Punkten an Morphin erinnernden Substanz zu anderweitigen Lösungs- und Ausschüttelungsmitteln, wie Benzol, Petroleumbenzin und besonders Amylalkohol, das spezifische Lösungsmittel für jenes Alkaloid, betrifft, so ist dasselbe noch nicht näher untersucht und deshalb in einer späteren Mitteilung darüber zu berichten. Dagegen mag noch bemerkt werden, dafs, abweichend von dem früher besprochenen Cubebin, welches einzelne Reaktionen verschiedener Alkaloide, u. a. auch des Morphins, nachahmt, bei dem erwähnten aus Guaraná-Paste zu extrahierenden Stoffe Reaktionen anderer wichtiger Alkaloide nicht zu konstatieren waren; so blieb z. B. jede intensivere Farbenveränderung mit den bekannten Strychninreagentien, Schwefelsäure mit Kaliumchromat oder Bleisuperoxyd, gänzlich aus.

Wenn nun auch vielleicht die Mitteilung der besprochenen Eigenschaften jener noch nicht genauer bekannten Substanz deshalb über-

flüssig erscheinen mag, weil diese letztere unter ganz anderen Verhältnissen als etwa das Morphin und manche Ptomaine aus wässerigen Flüssigkeiten in Äther und andere in analoger Weise verwendete Ausschüttelungsmittel übergeht und zudem nur in einzelnen Reaktionen dem bekannten Opiumalkaloid ähnlich ist, so darf andererseits wohl an die jedem Fachmanne bekannte, wenn auch noch öfters ungenügend berücksichtigte Erscheinung erinnert werden, wonach die Löslichkeitsverhältnisse zahlreicher Substanzen und damit auch ihr Übertritt aus einer Flüssigkeit in eine andere in hohem Maſse von der Reinheit der betreffenden Lösungen bezw. von der Gegenwart dritter Stoffe beeinflufst werden, so dafs wir nur allzu häufig bei gewissen Untersuchungen chemische Verbindungen da vorfinden, wo sie keineswegs hinzugehören scheinen, somit Verwechselungen auch dann begehen können, wenn solche theoretisch kaum zu erwarten sind.

Zürich, im März 1890.

Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.

Untersuchung des Rindermarkes (Medullinsäure?).

Von K. Thümmel-Breslau.

(Eingegangen den 9. IV. 1890.)

1860 veröffentlichte Carl Eylerts in dieser Zeitschrift[1] eine Untersuchung des Knochenmarkfettes, wobei er zwei ältere Arbeiten von Berzelius (1806) und John (1814) anzieht, die sich hauptsächlich mit den physikalischen Eigenschaften dieses Fettes beschäftigen. Eylerts giebt an, dafs das Markfett der grofsen Röhrknochen von *Bos taurus L.* einen Schmelzpunkt von 45,5° (Berzelius 45°), einen Erstarrungspunkt von 35° habe, sich in 2420 Teilen kaltem Alkohol (90proz.), zu $^1/_{150}$ in heifsem Alkohol löse, keine flüchtigen Fettsäuren, keine Stearinsäure, dagegen annähernd 46 Proz. Palmitinsäure, 44 Proz. Ölsäure und 10 Proz. einer neuen Säure enthalte, die er Medullinsäure nannte.

[1] Arch. d. Pharm. CLIV. Bd., II. Heft, p. 129.

Die Trennung dieser Säuren bewirkte Eylerts durch vier fraktionierte Fällungen aus einer alkoholischen Seifenlösung mittels Magnesiumacetat, Zersetzen des Magnesiumsalzes und Umkrystallisieren der abgeschiedenen Fettsäuren bis zum konstanten Schmelzpunkt. Die Identität der Ölsäure wurde an der äufseren Beschaffenheit und dem Resultat beim Veraschen des Bleisalzes, die der Palmitinsäure durch den Schmelzpunkt von 62° und Erstarrungspunkt von 55,5° festgestellt. Die Medullinsäure (p. 135) ist nach Eylerts $C_{21}H_{42}O_2$ zusammengesetzt, schmilzt bei 72,5°, erstarrt bei 67° und steht in der Fettsäurereihe zwischen der Behen- unb Arachinsäure.

Da Eylerts' Resultate bis dahin keine Bestätigung fanden, so habe ich die Untersuchung nachgearbeitet.

Glyceride des Rindermarkes.

Rindermark erscheint von mehr oder minder fester Konsistenz in Stücken, welche die Form der Knochenhöhle besitzen, in der sie stecken. Gewöhnlich ist es gelblich, durch Blutgefäfse schwach rosa gefärbt, ausgeschmolzen bildet es eine feste, gelbweifse Masse, die beim längeren Aufbewahren körnig durchsetzt ist. Frisches Markfett enthält (im Durchschnitt von fünf Versuchen) 7,62 Proz. Wasser und 0,39 bis 0,48 Proz. Membran.

Zur Bestimmung der letzteren wurde frisches Fett so lange mit Wasser ausgeknetet, bis das abfliefsende Wasser farblos war. Der Rückstand wurde zunächst mit Äther ausgezogen, die Lösung abfiltriert und im Soxhlet'schen Apparat der Rückstand durch Äther vom Fett befreit. Die das Mark durchsetzenden, nadelfeinen Knochen wurden möglichst ausgelesen, was allerdings nur unvollständig gelingt, die rückständige Membran mit heifsem Alkohol, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und gepulvert. (Analyse s. u.)

Die Bestimmung des Schmelzpunktes geschah im beiderseits offenen Kapillarrohr unter Wasser nach Wimmel. Bekanntlich werden dabei verschiedene Methoden gehandhabt, z. B. in einem unten geschlossenen Kapillarrohre mit und ohne Platindraht, dann Überziehen der Thermometerkugel mit Substanz und Erwärmen in Wasser oder über einer Kupferplatte u. s. w. Je nach der Substanz, je nach der Übung und Vorliebe des Arbeiters sind sie mehr oder minder brauchbar, man behilft sich, weil eine absolut fehlerfreie Methode zur Schmelzpunktbestimmung nicht bekannt ist. Die zur Anwendung gekommene Methode beruht

darauf, dafs ein in einem beiderseits offenen Kapillarrohr befindlicher kleiner Fettpfropf beim Schmelzen seiner äufseren Wandung durch den Druck des Wassers nach oben rutscht.

Für ausgeschmolzenes Rindermark, das nach Berzelius bei 45°, nach Eylerts bei 45,5° schmilzt, lassen sich bezüglich des Schmelzpunktes nur Grenzzahlen angeben. Ich habe Markfette unter den Händen gehabt, die bei 46°, aber auch solche, die bei 42° schmolzen, bei den ersteren lag der Erstarrungspunkt bei 38°, bei den letzteren bei 34,5°. Diese Schwankungen beruhen aber nicht, wie manche vermuten,[1] auf der Unsicherheit der Bestimmungsmethoden, sondern sie liegen wesentlich in der Beschaffenheit des Fettes. Das Mark des Rindes wird bei normaler Fütterung erst vom vierten Lebensjahre ab fest. Ich habe mir Mark von einem $2^1/_2$ jährigen Bullen beschafft, dessen Schmelzpunkt nur bei 37°, sein Erstarrungspunkt bei 30° lag. Ebenso schwankt der Schmelzpunkt des Fettes gut gemästeter Ochsen, von verschiedenen Körperstellen entnommen, zwischen 41 bis 50°, derjenige des Fettes eines mittelfetten Ochsen zwischen 42,5° und 49,5°.[2] Wir müssen daher sagen, dafs je nach Alter, Fütterung u. s. w. der Schmelzpunkt des Rindermarkes zwischen 37 bis 46°, der Erstarrungspunkt von 30 bis 38° stehen kann, Schwankungen, die lediglich durch den mehr oder minder hohen Gehalt an Trioleïn bedingt werden (vergl. u. Jodzahl).

Wird Rindermark am Rückflufskühler mit Alkohol erhitzt, so tritt teilweise Lösung ein. Läfst man letztere erkalten, so scheidet sich eine weifse, flockige Masse ab, die aber ebenso wie das gelöste Fett ein Glycerid ist, sich verseifen läfst und Akroleïn beim Erhitzen giebt. Der Schmelzpunkt des ungelösten Fettes lag bei 46°, der des heifs gelösten, nach dem Erkalten abgeschiedenen bei 39°, derjenige des auch kalt gelösten bei 48°. Mithin kann man, wie vielleicht bei allen gemischten Glyceriden, von einer Löslichkeit des Rindermarkes in Alkohol nicht gut reden, da das gelöste Fett ein anderes wie das ungelöste ist.

Mark von altem Rind, Schmelzpunkt 46°, wurde getrocknet und filtriert und zur Bestimmung der Jodzahl in reinem Chloroform gelöst, mit v. Hübl'scher Lösung behandelt, ungebundenes Jod zurückgemessen. 0,2318 g Mark addierten 0,09074 g Jod, mithin betrug die Jodzahl 39,1, der Gehalt an Trioleïn 43 Proz. Dagegen nahmen 0,4058 g eines Markes vom Schmelzpunkt 42° 0,18148 g Jod auf, Jodzahl also 44,7, ferner

[1] Vergl. Ladenburg, Handwörterbuch d. Chemie IV. Bd., p. 134.
[2] König, Nahrungsmittel, III. Aufl., Berlin 1889, p. 199.

0,3377 g Mark von $2^1/_2$jährigem Rind, Schmelzpunkt 37°, 0,18341 g Jod, Jodzahl 54,3. Mithin schwankte der Gehalt an Triolein in den verschiedenen Markproben zwischen 43,0 und 62,9 Proz., womit gleichzeitig auch die Verschiedenheit der Schmelzpunkte ihre Erklärung finden dürfte.

Die Hehner'sche Zahl, welche den Prozentgehalt der Fette an unlöslichen, nicht flüchtigen Fettsäuren angeben soll,[1] war für Mark von altem und jungem Rind fast ganz gleich, sie betrug 93,4 Proz. und 93,0 Proz. Dagegen betrug die Sättigungsfähigkeit (Köttstorfer-Valenta's Verseifungszahl) auf 1000 Teile Glycerid für altes Rind 193,1, für junges Rind 204,7 Ätzkali. Nach Benedikt ist die Verseifungszahl für Rindertalg 196,5, für Olivenöl 191,8 bis 203, für Butter 227, mithin steht Talg zwischen Mark von altem und jungem Rind. Aus den gefundenen Werten berechnet sich der Glyceringehalt nach Köttstorfer für Mark von altem Rind auf 10,56 Proz., für das von jungem Rind auf 11,18 Proz.

Die Analyse des Zellgewebes (s. oben) ergab nachstehendes Resultat.[2] Die Stickstoffbestimmung geschah nach Will und Varrentrap. 0,4068 g Membran sättigten 4,3 ccm normale Salzsäure = 14,79 Proz. N und 0,6108 Membran 6,5 ccm normale Salzsäure = 14,89 Proz. N, im Durchschnitt 14,84 Proz. N. Bei der Verbrennung gaben 0,2238 g Membran 0,3724 CO_2, 0,1392 H_2O und 0,0230 g Asche. Mithin:

C	45,38 Proz.,
H	6,90 „
N	14,84 „
O	22,60 „
Asche	10,28 „

Die weifse Asche bestand aus $Ca_3(PO_4)_2$, herrührend von nicht mit ausgelesenen feinen Knochen, die das Mark überall durchsetzen.

Das ausgeschmolzene, filtrierte und dann im Wasserbade schnell getrocknete Fett gab bei der Verbrennung:

a) 0,3652 g Substanz, 1,0214 CO_2 und 0,3192 H_2O;
b) 0,4325 g „ 1,2119 „ „ 0,4507 „

	a)	b)
C	76,27 Proz.,	76,41 Proz.,
H	11,62 „	11,57 „

[1] Es kam die von R. Benedikt, Analyse der Fette, Berlin 1886, p. 68, angegebene Methode in Anwendung.

[2] Diese Untersuchung hat insofern nur bedingten Wert, als dem Zellgewebe noch die Wandungen der Blutgefäfse beigemischt sind.

Wie leicht freie Fettsäuren Sauerstoff aufnehmen, hat bereits Gottlieb im Jahre 1846 bei der Untersuchung der Ölsäure gezeigt.[1] Dasselbe geschieht bekanntlich beim sogenannten Ranzigwerden der Glyceride. Ein völlig neutral reagierendes Rindermark, und zwar dasjenige, welches vorher analysiert worden war, hatte etwa 14 Tage im offenen Gefäfs gestanden, wurde darauf etwa 36 Stunden hindurch bei 110° im Luftbade erwärmt. Die frühere gelblich-weifse Farbe war jetzt in eine rein weifse übergegangen, das Fett mit Alkohol behandelt reagierte schwach sauer und zwei unter sich übereinstimmende Verbrennungen ergaben eine wesentliche Zunahme an Sauerstoff und Abnahme des Kohlenstoffes:

a) 0,4061 g Substanz, 0,4106 H_2O und 1,0983 CO_2;
b) 0,3196 g „ 0,3295 „ „ 0,8642 „

	a)	b)
C	73,76 Proz.,	73,74 Proz.,
H	11,23 „	11,45 „

Fettsäuren des Rindermarkes.

Flüchtige Säuren. 50 g ausgeschmolzenes und mit Hilfe eines Warmwassertrichters filtriertes Mark von altem Rind wurden mit Natronlauge verseift, die Seife in Wasser gelöst und mit überschüssiger, stark verdünnter Schwefelsäure und Natriumsulfat im Siedekolben der Destillation unterworfen. In den Kolben giebt man erbsengrofse Bimssteinstücke, um das lästige Stofsen zu umgehen. Das Destillat reagierte schwach sauer, auf der Oberfläche sammelte sich eine geringe Menge einer salbenartigen Masse an; bei einem dieser Destillate wurde ein schwacher Geruch nach Buttersäure wahrgenommen. Zur Neutralisation der überdestillierten Säure (Indikator Phenolphtaleïn) waren 0,03916 NaOH erforderlich; dagegen genügten in einem anderen aus 50 g Medulla von jungem Rind erhaltenen Destillat schon 0,0295 NaOH zur Sättigung der freien Säuren. Letztere wurden nicht näher untersucht.

Ölsäure. 500 g gewaschenes, ausgeschmolzenes und filtriertes Rindermark wurden mit 320 g Natronlauge (spez. Gewicht 1,325) und 150 g Alkohol (0,805) im Wasserbade verseift, die Seife zur Entfernung des Alkohols eingedampft und nach dem Pulvern ausgetrocknet, dann in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure die Fettsäuren abgeschieden, die dann nach dem Waschen mit heifsem Wasser in etwa

[1] Annalen d. Chemie u. Pharm. Bd. 57, p. 51.

400 g Alkohol gelöst und zur Krystallisation beiseite gestellt wurden. Die auskrystallisierten festen Fettsäuren wurden scharf abgepreſst und aus je 120 g Alkohol noch zweimal umkrystallisiert, um die Ölsäure vollständig davon zu trennen. Der Preſsrückstand wog feucht 144 g, Schmelzpunkt 57,5°. Um die Resultate durch Übereinstimmung zu sichern, habe ich die Versuche mit je 300 g und 420 g Rindermark, Schmelzpunkt 42 bis 46°, wiederholt.

Die alkoholische Lösung der Fettsäuren wurde nun auf Ölsäure, der Preſsrückstand auf feste Fettsäuren weiter verarbeitet. — Die alkoholische Lösung der Säuren verseifte ich mit Natronlauge, Alkohol wurde durch Verdampfen verjagt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Seife mit einer äquivalenten Menge Bleiacetat zerlegt. Nicht Ammoniak, sondern Natronlauge ist zum Verseifen genommen, weil ich erfahren hatte, daſs dadurch die Bildung der Bleiseife besser vor sich ging als mit Ammoniakseife. Ebenso belehrten mich mehrere mifslungene Versuche, daſs die Trennung des Bleioleats von den übrigen Bleisalzen durch Äther weder im Mohr'schen, noch im Soxhlet'schen Apparat gelingt, weil hierbei eine Menge Bleisalz der festen Fettsäuren teils gelöst, teils mechanisch mit fortgerissen wird. Nachdem die Pflastermasse gewaschen und getrocknet war, geschah die Lösung des Bleioleats durch Äther einfach in einer verschlossenen Flasche bei 10°. Das nicht in Äther lösliche Bleisalz wurde noch zweimal mit Äther ausgezogen, mit stark verdünnter Salzsäure (1 Teil 25proz. Säure in 50 bis 60 Wasser) zersetzt und die abgeschiedenen festen Fettsäuren mit den vorher durch Krystallisation erhaltenen vereinigt. Auch die Ölsäure wurde nach dem Verdunsten des Äthers durch Kochen mit verdünnter Salzsäure aus dem Bleioleat erhalten. War das Markfett vor dem Ausschmelzen mit Wasser vollständig ausgeknetet worden, so fiel die gewonnene Ölsäure weit heller in Farbe aus, wie wenn dies nicht geschehen war. Im ersteren Falle war sie gelb, im anderen braun, mufste dann in ätherischer Lösung mit Blutkohle entfärbt werden.

Für die folgende Untersuchung wurde die so erhaltene Ölsäure teils im Luftbade, teils über Schwefelsäure getrocknet. Das hin und wieder empfohlene Trocknen über Chlorcalcium ist verwerflich, weil, wie ich mich überzeugen mufste, dies Salz teilweise zersetzt wird, wobei Calciumoleat entsteht und Bindung von Chlor erfolgt.[1]

[1] Beim Veraschen der Säure blieb CaO zurück, durch Glühen mit CaO u. s. w. wurde Chlor nachgewiesen.

F. Krafft und H. Noerdlinger haben die Destillation der Ölsäure bei vermindertem Druck erfolgreich durchgeführt.[1] Dieser Versuch wurde mit einem Teil der erhaltenen Säure angestellt und gefunden, dafs dieselbe unzersetzt übergeht:

unter 10 mm Druck bei 223°,
„ 15 „ „ „ 232°,
„ 30 „ „ „ 249°,
„ 50 „ „ „ 264°.

Resultate, die mit den von Krafft und Nördlinger erhaltenen fast genau übereinstimmen. Zu Anfang der Destillation, die auch unter Verwendung von Bimssteinstücken ruhig verlief, gingen einige Tropfen einer stark sauer reagierenden, etwas dunkel gefärbten Flüssigkeit über, erst danach destillierte Ölsäure farblos. Der geringe Rückstand war dickflüssig, braun gefärbt, ohne Abscheidung von Kohle.

Obgleich alle Bedingungen zur Reindarstellung der Ölsäure erfüllt zu sein schienen, so zeigte sowohl die destillierte wie die nicht destillierte Säure bei der weiteren Untersuchung doch ein von reiner Säure etwas abweichendes Verhalten.

Reine Ölsäure erstarrt bei + 4°, die aus Rindermark dargestellte erst bei — 2 bis 3°; mit salpetriger Säure behandelt wurde zwar Elaidinsäure erhalten, die aber schon bei 38° schmolz. Bei der Einwirkung von schmelzendem Kaliumhydroxyd wurde unter den Zersetzungsprodukten Essig- und Palmitinsäure erhalten, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 62° schmolz. Die Sättigungskapazität reiner Ölsäure ist gleich 14,16 Proz. NaOH, die der untersuchten Säure war 14,30 Proz. Eylerts erhielt beim Veraschen des Bleioleats 29,02 Proz. PbO (nach Rechnung sollen es 28,94 Proz. sein), mein Versuch ergab 29,79 Proz. PbO.

1,7060 g Silberoleat hinterliefsen nach dem Veraschen 0,4648 g = 27,24 Proz. Ag und 0,6285 Silberoleat aus destillierter Ölsäure 0,1701 = 27,06 Proz. Ag (berechnet = 27,57 Proz. Ag).

Bei der Verbrennung

a) nicht destillierter Ölsäure wurden aus 0,3226 g Substanz 0,3404 H_2O und 0,8911 CO_2,

---

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 1889, No. 6, p. 816, ebenso Balley, Dingl. polyt. Journ. Bd. 179, p. 468.

b) destillierter Säure aus 0,3809 g Substanz 0,4063 H_2O und 1,0495 CO_2 erhalten. Mithin:

	a.	b.	Berechnet:
C	75,33	75,14	76,59 Proz.
H	11,72	11,86	12,05 „

Bei der Verbrennung eines aus destillierter Ölsäure dargestellten Silbersalzes ergab 0,5372 g Substanz 0,1469 Ag, 0,4108 H_2O und 1,0959 CO_2.

	Gefunden:	Berechnet:
C	55,56	55,67 Proz.
H	8,49	8,50 „
Ag	27,34	27,57 „

Zeigen die bisher gewonnenen Resultate keine oder geringe Abweichungen von denen, die man nach Rechnung aus reiner Ölsäure erhalten sollte, so stellt sich die Ermittelung der Jodzahl weniger gut zutreffend. Reine Ölsäure soll berechnet 90,07 Proz. Jod beim Behandeln mit v. Hübl'scher Lösung aufnehmen. Von der aus Rindermark erhaltenen Säure wurde aufgenommen von:

I.	0,4519 g	Ölsäure	0,35645	Jod = 78,87	Proz. Jod
II.	0,3170 g	„	0,26082	„ = 82,27	„ „
III.	0,2913 g	„	0,2248	„ = 77,17	„ „
IV.	0,3136 g	„	0,2490	„ = 79,42	„ „ [1]

Teilweise, wenn auch nicht ganz, beruhen diese Abweichungen auf einer Mehr- oder Minderaufnahme von Sauerstoff. Denn es hatte z. B. eine Ölsäure, die ursprünglich 86,84 Proz. Jod aufgenommen, nach zweijährigem Aufbewahren nur noch die Jodzahl 75,8.

Gottlieb [2] giebt an, dafs die gewöhnliche Ölsäure aus ihrem Barytsalz rein zu erhalten sei. 30 g destillierte Olsäure wurden mit 25 g 10proz. Ammoniak verseift, die verdünnte Lösung nach dem Erwärmen durch eine Lösung von 15 g Baryumchlorid gefällt, der Niederschlag heifs gewaschen, abgepreſst und mit der sechs- bis achtfachen Menge Alkohol (0,817) am Rückflufskühler acht Stunden hindurch ausgezogen. Dann wurde die alkoholische Lösung heifs abgegossen und etwa 20 Stunden zur Ausscheidung des gelösten Baryumoleats beiseite gestellt. Letzeres wurde abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Der in dem Kolben ungelöst gebliebene Rückstand des Baryumoleats wurde mit dem Filtrat und Waschalkohol von neuem in derselben Weise ausgekocht,

[1] IV. war destillierte Olsäure.

[2] Annalen d. Chemie u. Pharm. Bd. 57, p. 33.

bis schliefslich nach dem sechzehnten Auszuge nur noch ein geringer, braungelber, spröder Rückstand blieb, der sich nur minimal in heifsem Alkohol löste. Die ersten Krystallisationen waren weifs, pulverförmig, die letzten gelblich gefärbt, beim Drücken zwischen den Fingern schmierig. Die nach ihren äufseren Eigenschaften verschiedenen Baryumoleate wurden getrennt mit Weinsäure (Gottlieb) zersetzt. Die Ölsäure der ersten Krystallisationen nahm 71,7 Proz., dagegen die des im Kolben gebliebenen Rückstandes 89,4 Proz. Jod auf.

Diese Erscheinungen bedürfen noch der Aufklärung durch eingehendere Untersuchung.

Feste Fettsäuren waren in dem (p. 285) erhaltenen Prefsrückstand (Schmelzpunkt 57,5°), ebenso in dem in Äther unlöslichen Bleisalz enthalten. Um den letzten Rest Ölsäure aus diesem zu entfernen, wurde die aus dem Bleisalze abgeschiedene Säure nochmals aus wenig Alkohol umkrystallisiert und dann mit dem Prefsrückstande vereinigt.

Zur Trennung der festen Fettsäuren bedient man sich bekanntlich der Heintz'schen, später etwas veränderten Methode. Die Säuren werden so oft aus Alkohol umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt ein ständiger bleibt. Aus den Mutterlaugen wird durch fraktionierte Fällung mit $^1/_{30}$ bis $^1/_{40}$ Magnesiumacetat von dem Gewicht der gelösten Fettsäuren, schliefslich mit Baryumchlorid die Trennung weiter versucht. Es sollen die Säuren mit hohem Kohlenstoffgehalt zuerst, die mit niederem zuletzt fallen. So einfach die Methode erscheint, so erfordert sie, wie im vorliegenden Falle bei der Trennung der Palmitin- und Stearinsäure, einen Aufwand von Zeit, Geduld und Sorgfalt, wie selten eine andere Operation. Trennung der Fettsäuren durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck führte zu keinem befriedigenden Resultat.

Bei der Untersuchung der drei Markproben (siehe oben) wurden je 11 bis 16 Fällungen (Schmelzpunkt der Säuren 52,5 bis 63°) aus den Mutterlaugen erhalten. Damit die Niederschläge möglichst gleichmäfsig nach Menge und Acidität ausfallen, thut man gut, die Menge Essigsäure, welche durch eine Fällung frei geworden ist, vorher ein für allemal festzustellen und vor der nachfolgenden Fällung durch eine äquivalente Menge Ammoniak abzustumpfen. Lackmuspapier führt hier nicht zu dem erwünschten Ziele. Ob ein fettsaures Salz beim Kochen mit verdünnter Säure vollständig zersetzt sei, erkennt man am besten beim Veraschen der gewaschenen Säure auf einem blanken Platindeckel; die geringste Menge eines feuerfesten Körpers wird im Rückstande bemerkbar, ebenso

wie bekanntlich die geringste Menge unzersetzter Seife den Schmelzpunkt der Fettsäure verändert. Dafs im Verlaufe der Untersuchung die Fettsäuren zur Zersetzung etwa gebildeter Äthylester schliefslich nochmals mit Ätzlauge verseift, die Schmelzpunkte der aus den Seifen abgeschiedenen Säuren mit den vorherigen Schmelzpunkten verglichen wurden, darf ich nur andeuten.

Bei der fraktionierten Fällung erhält man öfter Niederschläge, deren Säuren nur unwesentliche Abweichungen in ihren Schmelzpunkten zeigen. Solche Säureportionen habe ich dann vereinigt und Trennung durch Umkrystallisieren versucht. Bekanntlich tritt hierbei, wie auch im vorliegenden Falle, manchmal die Erscheinung ein, dafs bei einer fortschreitenden Krystallisation der Schmelzpunkt sinkt, öfter erhält man auch drei bis vier Krystallisationen hintereinander, bei denen der Schmelzpunkt ein ständiger bleibt. So z. B. geschah dies letztere bei einem Gemisch von 30 Proz. Stearin- und 70 Proz. Palmitinsäure, Schmelzpunkt 54 bis 55°, so dafs man zeitweise glauben konnte, es läge Myristinsäure vor. Aber durch die folgende Verbrennung und Untersuchung der in den letzten Mutterlaugen gebliebenen Säure auf ihren Schmelzpunkt hellte sich der Irrtum auf; die auskrystallisierte Säure schmolz bei 55,5°, die in Lösung gebliebene bei 59 bis 59,5°, von Myristinsäure konnte daher nicht weiter die Rede sein.

Aus dem Gemisch der festen Fettsäuren liefsen sich auf die angegebene Weise nur zwei Säuren isolieren, von denen die eine bei 62°, die andere bei 69,4° schmolz, welche in ihrem übrigen Verhalten alle Eigenschaften der Palmitinsäure und der Stearinsäure zeigten. Eine Fettsäure vom Schmelzpunkt 72,5° (Medullinsäure) habe ich nicht finden können.

0,3105 g der bei 62° schmelzenden Säure gaben bei der Verbrennung 0,3473 H_2O und 0,8531 CO_2. Mithin

	gefunden:	berechnet für Palmitinsäure:
C	74,93 Proz.	75,00 Proz.
H	12,39 „	12,50 „

0,3568 g Silbersalz dieser Säure hinterliefs nach dem Veraschen 0,1057 = 29,62 Proz. Ag und 0,4256 g Silbersalz einer anderen Markprobe 0,1261 = 29,60 Proz. Ag (nach Rechnung sollen es für Silberpalmitat 29,75 Proz. Ag sein).

1,3918 g der bei 69,4° schmelzenden Säure erforderten 0,1912 NaOH = 13,72, nach Rechnung verlangt Stearinsäure 14,08 Proz.

Das aus dieser Säure dargestellte Silbersalz gab beim Veraschen:

	Gefunden:	Berechnet:
a) 0,4479 g	0,1234 = 27,55 Proz. Ag	27,43 Proz. Ag
b) 0,3339 „	0,0918 = 27,49 „ „	

Beim Verbrennen der Säure aus drei verschiedenen in Arbeit genommenen Markproben wurden erhalten:

a) 0,3103 g	Substanz	0,3570 H_2O	und 0,8624 CO_2
b) 0,3249 „	„	0,3794 „	„ 0,9018 „
c) 0,4021 „	„	0,4636 „	„ 1,1163 „ [1]

Gefunden im Durchschnitt:	Berechnet:
C 75,72 Proz.	76,05 Proz.
H 12,84 „	12,67 „

Schmelzpunkt, Sättigungskapazität, Silbersalz und Verbrennung zeigen, dafs die erhaltene Säure Stearinsäure ist, die Eylerts für Medullinsäure gehalten haben wird. Trotz mehrfacher Versuche gelang es mir nicht, eine Säure von höherem Kohlenstoffgehalt und dem Schmelzpunkt 72,5° im Rindermark aufzufinden.[2]

Aber nicht nur vom praktischen, sondern auch vom theoretischen Standpunkte läfst sich die Existenz der Eylerts'schen Medullinsäure anzweifeln.

Alle bisher bekannten Fettsäuren der Ameisensäurereihe enthalten mit Ausnahme der Cerotinsäure gradzahlige Kohlenstoffatome, Medullinsäure = $C_{21}H_{42}O_2$ nicht. Nach ihrem Kohlenstoffgehalt müfste die Medullinsäure in der Reihe zwischen Arachin- und Behensäure stehen. Da ferner bei allen Gliedern mit dem Kohlenstoffgehalt der Schmelzpunkt steigt, so müfste die Medullinsäure (Schmelzpunkt 72,5°), da sie niedriger als Arachinsäure (75°) schmilzt, eine zweite Ausnahmestellung behaupten. Eylerts' Angaben über Medullinsäure stehen mithin mit dem homologen Aufbau der festen Fettsäuren und ihren Schmelzpunkten im Widerspruch. Die exakte Untersuchung konnte hier nur entscheiden. Nach dieser bestehen aber die Fettsäuren des Rindermarks ungefähr aus 40 Proz. Ölsäure, 35 Proz. Stearin- und 25 Proz. Palmitinsäure; im Mark von jungen Rindern steigt der Ölsäuregehalt bis 60 Proz. Eylerts' Medullinsäure ist also nicht vorhanden, flüchtige Fettsäuren nur in geringer Menge.

[1] Stearinsäure c) ist aus Mark von $2^1/_2$jährigem Rind dargestellt.

[2] Wie leicht es ist, in Gemischen Stearinsäure zu übersehen oder mit anderen Fettsäuren zu verwechseln, zeigt Heintz, Journ. f. pr. Chemie, Bd. 66, p. 19 und 27.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

Warmbrunn, Quilitz & Co.

40. Rosenthalerstrasse 40.

BERLIN, C. [2]

Neu!

Geaichte vorschriftsmässige Gefässe für steuerfreien Sprit.

Verlag v. **Gustav Fischer** in **Jena.**

Soeben erschien: [9]

Dr. F. Penzoldt,

ord. Professor und Oberarzt der Medicinischen Poliklinik in Erlangen.

Aeltere und neuere Harnproben

und ihr praktischer Werth.

Kurze Anleitung zur

Harnuntersuchung in der Praxis.

Mit zwei Holzschnitten.

Dritte veränderte Auflage.

Preis broschirt 80 Pf., gebunden 1 M. 10 Pf., gebunden und durchschossen 1 M. 30 Pf.

Extr. Filicis Ph. G. II.
Frisch bereitet.
Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a/Harz. [5]

---

[4] **Einwickelpapiere,**
eleg. Farben, 5 Ko. frei ℳ 5.
Oberwesel a. Rh. **Fr. Reusch.**

Rhein- und Moselweine,
eigenes Wachstum.

Verlag v. **Friedrich Vieweg & Sohn** in **Braunschweig.**
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Soeben erschien vollständig:

Ausführliches Lehrbuch der

pharmaceutischen Chemie

bearbeitet von [8]

Dr. Ernst Schmidt,

o. Professor der pharmaceutischen Chemie und Director des pharmaceutisch-chemischen Instituts der Universität Marburg.

Zweiter Band. **Organische Chemie.** Zweite vermehrte Auflage. Mit Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel. gr. 8. geh.

III. Abtheilung. (Schluss.) Preis 12 Mk. 50 Pf.
I. und II. Band complet. Preis 57 Mark.

---

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämtlicher Gefäße u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefäße. [1]

Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franko.

Möglichst bald nach dem Erscheinen der dritten Ausgabe des „Arzneibuchs für das Deutsche Reich“ werden im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins ausgegeben werden:

Tabellarische Auszüge aus dem **Arzneibuch für das Deutsche Reich** (Pharmacopoea Germanica editio tertia) zum Gebrauch für Apotheker, Apothekenrevisoren, Aerzte etc. zusammengestellt von **Theodor Pusch**, Medicinal-Assessor in Dessau. Herausgegeben vom Deutschen Apotheker-Verein.

INHALT: Chemische Präparate, Drogen, Ersatz-Arzneimittel, Extracte, Gehaltstabelle, Klar vorräthig zu haltende Arzneimittel, Löslichkeits-Tabelle, Maximaldosen, Nicht über ein Jahr aufzubewahrende Arzneimittel, Nicht vorräthig zu haltende Arzneimittel, Pharmaceutische Präparate, Reagentien, Schmelzpunkt-Tabelle, Separanda, Siedepunkt-Tabelle, Specifische Gewichte im Allgemeinen, Specifische Gewichte, die bei Apothekenrevisionen festzustellen sind, Unter Wasser zu bewahrende Arzneimittel, Venena, Vor der Abgabe umzuschüttelnde Arzneimittel, Vor Feuchtigkeit besonders zu schützende Arzneimittel, Vor Licht zu schützende Arzneimittel, Zerkleinerungsmaass für Drogen etc.

Defectur-Taschenbuch, enthaltend die kurze Zusammenstellung aller in dem „Arzneibuch für das Deutsche Reich“ (Pharmacopoea Germanica ed. III) gegebenen Vorschriften für die Darstellung chemischer, sowie pharmaceutischer Präparate und Reagentien, bearbeitet von **Theodor Pusch**, Medicinal-Assessor in Dessau. Herausgegeben vom Deutschen Apotheker-Verein.

Beide Werkchen werden in handlichem Taschenformat im Umfange von je etwa 2 Bogen erscheinen.

Der **Preis** eines jeden ist bei freier Zusendung auf 50 Pfg., für beide zusammen auf Mk. 1,— festgesetzt.

Der Ertrag ist für die Stipendienkasse des Deutschen Apotheker-Vereins bestimmt.

—— Bestellungen, ——

denen man den Betrag oder die Ermächtigung zur Post-Nachnahme beizufügen bittet, nimmt schon jetzt entgegen

das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins,
Berlin SW. 12.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts,**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. Greiss in Berlin.

Band 228, Heft 7.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1890.

Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

Ausgegeben den 2. Juni.

INHALT.

Seite

Oscar Köhler, Beiträge zur chemischen Kenntnis der Myrrhe 291

(Mitteilung aus dem Laboratorium von Professor Dr. Reichardt in Jena.)

H. Beckurts, Zur Kenntnis des Strychnins 313

H. Beckurts, Zur Kenntnis des Brucins 326

H. Beckurts, Die Wertbestimmung der Semina Strychni und deren Präparate 330

(Mitteilungen aus dem chemisch-pharmaceutischen Laboratorium der Herzogl. technischen Hochschule in Braunschweig.)

Eingegangene Beiträge.

C. Hartwich, Über den Orlean.

G. Kafsner, Über eine Methode zur Bestimmung der Superoxyde der alkalischen Erden.

(Geschlossen den 27. V. 1890.)

Diese Zeitschrift erscheint, in der Regel monatlich einmal, in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang ℳ 12,—.

Alle Beiträge für das „**Archiv**“ sind an die

Archiv-Redaction

Herrn Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder Herrn Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig,

alle die Inserate u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das

Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins,

Berlin SW. 12, Zimmer-Strafse No. 3/4,

einzusenden.

ARCHIV DER PHARMACIE.

228. Band, 7. Heft.

Mitteilung aus dem Laboratorium von Professor Dr. Reichardt in Jena.

Beiträge zur chemischen Kenntnis der Myrrhe.

Von Dr. Oscar Köhler.

(Eingegangen den 26. III. 1890.)

Die Myrrhe, das Gummiharz des in Arabien und Abessinien einheimischen *Balsomodendron Ehrenbergianum Berg.* oder *Bals. Myrrha Nees.* ist schon verschiedentlich untersucht worden. Brandes,[1] Braconnot,[2] Bonastre,[3] Pelletier,[4] auf deren Originalarbeiten ich hier verweisen muſs, beschäftigten sich besonders mit der prozentischen Zusammensetzung des Harzes, während Ruickholdt[5] und Brückner[6] näher auf die chemische Zusammensetzung der einzelnen Bestandteile der Myrrhe eingingen.

Ruickholdt behandelte die Myrrhe mit 90proz. Alkohol und bezeichnete den in letzterem unlöslichen Teil als Arabin, den löslichen als ein neutrales Harz „Myrrhin". Letzteres soll sich beim Erwärmen zu „Myrrhinsäure" „oxydieren", jedoch wurde bei der Analyse, trotzdem dieselbe ein Oxydationsprodukt des Myrrhins sein soll, weniger Sauerstoff als bei diesem gefunden. Den Harzen giebt Ruickholdt folgende Formeln: Myrrhin $C_{24}H_{32}O_5$, Myrrhinsäure $C_{24}H_{32}O_4$. Einem bei der Destillation der alkoholischen Harzlösung sich ölig abscheidenden balsamigen Körper gibt Ruickholdt die Formel $C_{22}H_{32}O_3$ und hält ihn für eine Lösung des Harzes in dem ätherischen Öle der Myrrhe; letzteres, das sogenannte Myrrhol: $C_{22}H_{32}O_2$, soll durch Destillation der

[1] Almanach 1819, 125.
[2] Journ. d. Pharm. (2) 15, 288.
[3] Buchner's Repert. 34, 293.
[4] Dulk's Pharmakopöe.
[5] Archiv d. Pharm. (2) 41, 1.
[6] Buchner's Repert. 16, 76.

Harzlösung mit Wasser erhalten werden. Brückner zerlegte die rohe Myrrhe ebenfalls mit Alkohol und erklärte den darin unlöslichen Teil, nach Darstellung und Untersuchung einiger Bleiverbindungen, als ein Gemenge von Pflanzenschleim und Gummi. Das Harz befreite er durch Destillation mit Kochsalzlösung vom ätherischen Öl und trennte es dann durch Behandeln mit verschiedenen indifferenten Lösungsmitteln (Äther, Schwefelkohlenstoff) in Weich- und Hartharze; er analysierte dieselben, stellte aber keine Formeln dafür auf; das ätherische Öl untersuchte er nicht weiter. Die prozentische Zusammensetzung der Myrrhe ist nach diesen beiden Autoren die folgende:

Ruickholdt.		Brückner.	
Ätherisches Öl . .	2,183	Pflanzenschleim u. Gummi	67,750
Harz	44,760	In Äther unlösliches Harz	4,8106
Gummi (Arabin) . .	40,818	In Äther lösliches Hartharz . . .	12,5682
Wasser	1,475	In Schwefelkohlenstoff lösl. Weichharz	14,0606
Unreinigkeiten . . .	3,862	In Weingeist u. Äther lösl. Substanz	0,4318
Asche	3,650	Unlöslich (Sand, Rinde)	0,3788
	96,748		100,0000

Aus diesen Angaben ist ersichtlich, dafs noch wenig über die Zusammensetzung der Myrrhe bekannt ist; ich beschäftigte mich deshalb auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Reichardt mit einer näheren Untersuchung derselben und gebe im folgenden die Resultate meiner Arbeit wieder.

Die von mir untersuchte Myrrhe stammte aus dem Sumali und wurde von Gehe & Co. in Dresden unter dem Namen *Myrrha electa* bezogen. Sie bildete unregelmäfsige, dunkel- bis hellrotbraune, halb durchscheinende Stücke von verschiedener Gröfse bis etwa zur Dicke einer Wallnufs. Das Harz besafs einen angenehm balsamischen Geruch und gewürzhaft bitteren Geschmack, fühlte sich fettig an und hinterliefs auf Papier gebracht Ölflecke, die jedoch nach kurzer Zeit wieder verschwanden. Dasselbe verbrannte unter Ausstofsung weifser Dämpfe und hinterliefs 2,79 Proz. Asche: letztere enthielt Phosphorsäure, Chlor, Eisen und besonders Calcium und Magnesium.

Zur Trennung der Myrrhe in ihre einzelnen Bestandteile wurde dieselbe in möglichst zerkleinertem Zustande der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wobei das ätherische Öl im Destillat erhalten wurde. Der Rückstand wurde vom Wasser befreit und mit absolutem Alkohol extrahiert; hierbei löste sich ein Teil (das Harz) mit

brauner Farbe auf, während ein weifsgelbes Pulver unlöslich zurückblieb. Die Ausbeute der einzelnen Produkte war folgende:

Ätherisches Öl	7—8 Proz.
In Alkohol löslicher Teil	33—35 „
In Alkohol unlöslicher Teil	57—59 „

I. Untersuchung des in absolutem Alkohol unlöslichen Teiles der Myrrhe.

Der in Alkohol unlösliche Teil der Myrrhe bildete ein hellgelb bis weifs gefärbtes Pulver, welches sich in Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit löste und beim Verbrennen circa 5,9 Proz. Asche hinterliefs. Um dasselbe vollständig aschefrei zu erhalten, wurde es, entsprechend der Darstellung der reinen Arabinsäure aus arabischem Gummi, aus einer konzentrierten, schwach salzsauren Lösung durch absoluten Alkohol gefällt, der Niederschlag abfiltriert, wieder in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und diese Lösung von neuem mit Alkohol gefällt. Diese Operationen wurden so oft wiederholt, bis ein vollständig aschenfreies, amorphes, weifses, geschmack- und geruchloses Pulver resultierte. Dasselbe löste sich leicht und vollständig in warmem Wasser, schwerer in kaltem und wurde durch Alkohol aus diesen Lösungen wieder gefällt.

Analysen: 1. 0,2790 g bei 100° C getrockneter Substanz gaben 0,4531 g CO_2 und 0,1487 g H_2O.

2. 0,2560 g Substanz gaben 0,4139 g CO_2 und 0,1358 g H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	Mittel.	$C_6H_{10}O_5$:
C	44,30	44,09	44,20	44,4
H	5,93	5,89	5,91	6,1

Hieraus ergiebt sich, dafs die vorliegende Substanz zu den Körpern gehört, welche H und O im Verhältnis des Wassers enthalten. Um zu erfahren, ob ein wirkliches Kohlenhydrat vorliege oder überhaupt Kohlenhydratgruppen darin enthalten seien, wurde die Identifizierung durch die Lävulinsäureprobe ausgeführt. (Wehmer und Tollens, Ann. Chem. 243, 314.)

Lävulinsäureprobe. 10 g Substanz wurden in einem Kolben mit aufgesetztem langen Glasrohr 20 Stunden lang mit 25 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,10 im Wasserbade erhitzt, von der gebildeten

Huminsubstanz (3,75 g) abfiltriert, das braun gefärbte Filtrat viermal mit dem gleichen Volumen Äther ausgeschüttelt, der gesammelte Äther durch ein trockenes Filter gegossen und abdestilliert. Der Destillationsrückstand, welcher mit Jod und Natron Jodoformreaktion gab und Fehling'sche Lösung reduzierte, wurde sodann mit Wasser aufgenommen, von den harzigen Beimengungen abfiltriert und mit überschüssigem Zinkoxyd bei mässiger Wärme digeriert. Das eventuell gebildete lävulinsaure Zink wurde abfiltriert, mit Knochenkohle entfärbt und zur Krystallisation eingedampft. Nach nochmaligem Umkrystallisieren erhielt ich so 0,42 g krystallinisches lävulinsaures Zink, aus welchem ich nach dem Waschen mit Alkohol und Äther durch Versetzen mit salpetersaurem Silber lävulinsaures Silber in den charakteristischen 3- und 6eckigen mikroskopischen Krystallen erhielt.

0,1560 g des Silbersalzes gaben beim Verbrennen 0,0748 g Ag = 47,95 Proz. (berechnet für $C_5H_7O_3Ag = 48,4$ Proz. Ag).

Da somit Lävulinsänre sich gebildet hatte, ergiebt sich, dafs die vorliegende Substanz ein wirkliches Kohlenhydrat ist oder wenigstens Kohlenhydratgruppen enthält.

Polarisation. 1,00 g des Gummis wurde unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge im 50 ccm-Kölbchen mit Wasser gelöst und polarisiert. Im 200 mm-Rohr des Quarzhalbschatten-Apparates von Schmidt und Hänsch drehte die Lösung im Mittel von 8 Ablesungen 3,45° rechts. Hieraus berechnet sich:

$$(\alpha)D = \frac{3,45 \times 0,346 \times 100}{2 \times 2} = +29,84°.$$

Erhitzen des Gummis mit verdünnter Schwefelsäure. 100 g Gummi wurden mit 1 l Wasser und 25 g konz. Schwefelsäure 15 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, die Mischung sodann mit kohlensaurem Kalk neutralisiert, filtriert und eingeengt. Der erhaltene Syrup wurde mit 95proz. Alkohol ausgekocht, die Lösung von dem ausgeschiedenen Gummi abfiltriert und letzteres noch mehrere Male mit Alkohol extrahiert. Die Filtrate wurden hierauf mit Knochenkohle digeriert und der Destillation unterworfen, wobei sich der Geruch nach Furfurol bemerkbar machte; auch Anilinacetatpapier wurde von den Destillaten schwach gerötet. Der eingedickte Syrup wurde noch mehrere Male mit Alkohol aufgenommen und mit Knochenkohle digeriert,

wodurch sich immer noch etwas Gummi ausschied, ohne dafs es möglich war, hierdurch den Syrup vollständig gummifrei zu erhalten. Auf diese Weise erhielt ich schliefslich ca. 4 g eines dicken, dunkelbraun gefärbten Syrups, welcher jedoch auch nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure keine Krystalle ausschied. Auch Versuche, aus der wässerigen Lösung durch weiteres Entfärben mit Knochenkohle oder durch Einimpfung verschiedener Kohlenhydrate (Dextrose- und Arabinosekrystalle) Krystalle zu erhalten, schlugen fehl, so dafs schliefslich der Syrup direkt untersucht wurde.

Untersuchung des Syrups. Derselbe enthielt 18,31 Proz. Wasser; 2 g des Syrups wurden im 50 ccm-Kölbchen in Wasser gelöst. 4,05 ccm dieser Lösung reduzierten 20 ccm Fehling'scher Lösung, woraus sich, unter der Annahme, dafs 1 ccm Fehling'scher Lösung von 0,005 g Glykose reduziert wird, der Glykosegehalt des Syrups nach folgender Gleichung zu 62,5 Proz. berechnet:

$$4{,}05 : 0{,}1 = 50 : X;\ X = 1{,}25.$$

In den angewandten 2 g Syrup sind 1,25 g = 62,5 Proz. Zucker enthalten. Dieselbe Lösung drehte im 200 mm-Rohr des Halbschattenapparates 9,1° rechts, woraus sich für die 1,25 g Glykose berechnet:

$$(\alpha)_D = \frac{9{,}10 \times 0{,}346 \times 50}{1{,}25 \times 2} = +62{,}79^\circ.$$

Da diese spezifische Drehung keine bekannte Zuckerart besitzt, so war anzunehmen, dafs ein Gemenge verschiedener Zucker vorlag. Um dieselben zu kennzeichnen, wurden folgende Versuche angestellt:

Oxydation des Gummis mit Salpetersäure. Hierbei wurde sowohl Schleimsäure wie Zuckersäure erhalten.

a) Bildung von Schleimsäure: 5 g Gummi wurden mit 60 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,15 (Rieschbiet und Tollens) zu ein Drittel ihres Volumens auf dem Wasserbade abgedampft; nach 12stündigem Stehen wurde die Masse mit 10 ccm Wasser angerührt, die ausgeschiedene Schleimsäure nach 24 Stunden gesammelt, mit 25 ccm Wasser ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und gewogen. Je 5 g Gummi gaben hierbei: 0,683 g = 13,66 Proz. und 0,603 g = 12,1 Proz. Schleimsäure, welche bei 212 bis 213°, beim langsamen Erhitzen schon bei 208° C. schmolz.
b) Bildung von Zuckersäure: 5 g Gummi wurden mit 30 ccm Salpetersäure auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme zum Syrup eingedickt, letzterer zur Vertreibung der Salpetersäure

mit Wasser übergossen und nochmals eingeengt, bis sämtliche Salpetersäure entfernt war. Die restierende krystallinische Masse wurde sodann mit 10 ccm Wasser zerrieben, von der gebildeten Schleimsäure (0,729 g = 14,7 Proz.) abfiltriert, das Filtrat in der Wärme mit kohlensaurem Kali neutralisiert und zum Syrup eingeengt. Beim Versetzen dieses Syrups mit Essigsäure krystallisierte saures zuckersaures Kali aus, welches durch Aufstreichen auf poröses Porzellan von der Mutterlauge und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser von Oxalsäure befreit wurde. Ich erhielt so 0,124 g reines saures zuckersaures Kali, welches zur Darstellung des Silbersalzes in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisiert und mit Silbernitratlösung versetzt wurde. Das zuckersaure Silber fiel in Flocken aus, die nach längerem Rühren körnig wurden. 0,1133 g dieses Silbersalzes gaben = 0,0571 g Ag = 50,40 Proz. (berechnet 50,9 Proz.).

Bei einem zweiten Versuche, bei welchem ich nur 20 ccm Salpetersäure anwandte, erhielt ich nur 0,642 g = 12,84 Proz. Schleimsäure, dagegen 0,157 g saures zuckersaures Kali, aus welchem ich ein Silbersalz mit 51,00 Proz. Ag erhielt (berechnet 50,9 Proz.).

Furfurolreaktion. Da beim Destillieren der alkoholischen Syruplösung Furfurolgeruch bemerkt worden war, erschien es auch nötig, das Gummi auf die Bildung von Furfurol zu untersuchen. 5 g Gummi wurden daher mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 15 ccm Wasser aus dem Ölbade destilliert; um die Flüssigkeit immer auf derselben Konzentration zu erhalten, wurde mittels einer Hahnpipette so viel Wasser hinzugelassen, als überdestillierte; die Destillation wurde sehr langsam geleitet (ca. 30 ccm Destillat pro Stunde) und so lange (ca. 4 Stunden) fortgesetzt, bis die übergehenden Tropfen frisch bereitetes Anilinacetatpapier nicht mehr rot färbten. Die gesamten Destillate wurden sodann mit kohlensaurem Calcium neutralisiert, mit Kochsalz bis zur Sättigung versetzt und aus dem Ölbade rektifiziert. Die ersten übergehenden Tropfen, welche kleine Öltröpfchen enthielten, wurden gesondert aufgefangen; das weitere Destillat wieder mit Kochsalz gesättigt und von neuem aus dem Ölbade rektifiziert; auch hiervon wurden die ersten Tropfen zu dem zuvor gesammelten Destillate gefügt. Diese fraktionierte Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis sämtliches Furfurol in wenigen Kubikcentimetern Flüssigkeit gesammelt war. Diese Flüssigkeit gab beim Versetzen mit konzentriertem Ammoniak schon nach wenigen Minuten den charakteristischen, gelben Niederschlag von Furfuramid, welcher nach 48 Stunden gesammelt, gewaschen, über

Schwefelsäure getrocknet und gewogen wurde. 5 g Gummi gaben auf diese Weise:

1. 0,1290 g = 2,58 Proz.
2. 0,1315 g = 2,63 „

} Furfuramid.

Dasselbe schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 116 bis 118° C.

Phloroglucin-Salzsäurereaktion: Beim Erwärmen einer Spur des Gummis mit einer Lösung von Phloroglucin in gleichen Teilen salpetersäurefreier Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19 und Wasser trat beim beginnenden Kochen eine intensiv kirschrote Färbung ein, welche einige Zeit anhielt und dann in Braun und schliefslich in Schwarz überging.

Zeigte nun einerseits die Bildung von Schleimsäure die Gegenwart von Galaktose, die Bildung von Zuckersäure Dextrose in dem Syrup an, so mufste derselbe andererseits wegen der Rotfärbung des Phloroglucinsalzsäurereagens und der Bildung von Furfurol auch Arabinose enthalten. Die Gegenwart dieser 3 Zuckerarten wurde noch durch die Untersuchung der Phenylhydracinverbindung des Syrups bestätigt.

Phenylhydracinverbindung des Syrups. 2 g Syrup wurden mit 2 g salzsaurem Phenylhydracin, 3 g essigsaurem Natron und 20 ccm Wasser im kochenden Wasserbade erhitzt; es schieden sich ölige, bald fest werdende Tröpfchen aus; nach dem Erkalten wurden schliefslich 1,3 g einer festen, dunkelbraun gefärbten Masse erhalten, welche unter dem Mikroskop betrachtet mit wenigen hellgelben amorphen Flocken und kleinen gelben, seidenglänzenden Nädelchen durchsetzt war. Schmelzpunkt 163 bis 166°. Zur Trennung des so erhaltenen rohen Osazons wurde dasselbe mit absolutem Alkohol in der Kälte behandelt; der weitaus gröfste, braun gefärbte Teil löste sich auf, während eine kleine, gelb gefärbte Masse ungelöst zurückblieb. Letztere wurde mit Wasser ausgekocht und so in ein darin unlösliches und ein in kochendem Wasser lösliches Osazon getrennt. Das letztere fiel beim Erkalten in gelben Flocken wieder aus und hatte nach dem Waschen und Trocknen einen Schmelzpunkt von 188 bis 190° (Schmelzpunkt des Galaktosazons). Das in Wasser unlösliche Osazon löste sich leicht in kochendem Alkohol und krystallisierte beim Erkalten in gelben, seidenglänzenden Nädelchen aus. Schmelzpunkt 203° (Schmelzpunkt des Dextrosazons). Elementaranalysen konnten wegen der erhaltenen geringen Mengen nicht ausgeführt

werden, doch stimmen die erhaltenen Schmelzpunkte und andere Eigenschaften mit Galaktosazon und Dextrosazon vollkommen überein.

Der in kaltem Alkohol lösliche Teil des rohen Osazons wurde in konzentrierter alkoholischer Lösung mit Wasser versetzt, wobei dasselbe in braunen Flocken ausfiel. Schmelzpunkt 161° C. Um es vollständig zu reinigen, wurde es in Äther gelöst (ein kleiner Teil, der sich als ein Gemenge der anderen Osazone erwies, blieb ungelöst), filtriert, vom Äther befreit, mit Alkohol aufgenommen und mit Wasser gefällt; ich erhielt so ein dunkelbraunes Pulver mit dem Schmelzpunkt 158° C. Die Analysen ergaben folgendes:

1. 0,2015 g bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 30,2 ccm N bei einer Temperatur von 18,5° C. und 750 mm Barometerstand.

Hieraus berechnet sich:	Berechnet für $C_{17}H_{20}N_4O_3$:
0,034332 g N = 17,03 Proz.	17,07 Proz.

2. 0,2618 g bei 100° C. getrockneter Substanz gaben:

0,5962 g CO_2 = 62,11 Proz. C	62,20 Proz.
0,1513 g H_2O = 6,42 „ H	6,10 „

Das vorliegende Osazon ist demnach Arabinosazon.

Diese Untersuchung der Phenylhydracinverbindung des Syrups bestätigt die vorher erhaltenen Resultate; man kann deshalb annehmen, dafs der bei der Hydrolyse des Gummis erhaltene Syrup zum gröfsten Teil Arabinose neben etwas Galaktose und Dextrose enthält. Dafs der Syrup nicht die spezifische Drehung der Arabinose aufweist, ist wohl einesteils auf die Gegenwart von Galaktose und Dextoxe, anderenteils auf das wahrscheinlich noch vorhandene, schwer zu entfernende Gummi zurückzuführen.

Xylose, welche die für Arabinose charakteristischen Reaktionen auch giebt, ist wohl deshalb auszuschliefsen, weil das Drehungsvermögen der Xylose (+ 18°) bedeutend geringer ist wie das für den vorliegenden Syrup gefundene.

II. Untersuchung des in absolutem Alkohol löslichen Teiles der Myrrhe.

Die von dem Gummi abfiltrierte alkoholische Lösung der Myrrhe wurde der Destillation unterworfen; sie hinterliefs ein dunkelbraunes, schmieriges, bitter schmeckendes Harz. In Wasser war dasselbe gänzlich

unlöslich, dagegen vollständig löslich in Alkoholen, Chloroform und Eisessig. Äther löste es zum gröfsten Teil, hinterliefs aber ein gelbes, sprödes, leicht pulverisierbares Harz. Schwefelkohlenstoff löste es ebenfalls nur teilweise, unter Zurücklassung einer weichen Harzmasse. Benzin und Petroläther lösten nur äufserst wenig des Harzes auf. In verdünnter wie in konzentrierter Kalilauge und in wässerigem Ammoniak löste sich ebenfalls nur ein Teil des Harzes. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Wasser, Benzin oder Petroläther schied sich das Harz allmählich in Flocken aus; die Flüssigkeit reagierte alsdann stark sauer. Die meisten Mineralsäuren griffen das Harz an und färbten sich rötlich bis braun.

Ich versuchte, analog den früheren Untersuchungen, das Harz, welches anscheinend ein Gemenge bildete, durch successives Behandeln mit indifferenten Lösungsmitteln zu trennen und wählte hierzu sein Verhalten gegen Äther. Ich erhielt hierbei ein in Äther lösliches Weichharz und eine geringe Menge eines in Äther unlöslichen, spröden Hartharzes, welches mehr Sauerstoff enthielt als das erstere. Als jedoch nach einiger Zeit das Weichharz nochmals mit Äther extrahiert wurde und hierbei ein noch sauerstoffreicheres Hartharz zurückblieb, liefs ich diese Art der Trennung fallen, da das gelbe spröde Hartharz wahrscheinlich ein Oxydationsprodukt des Weichharzes ist, welches je nach der längeren oder kürzeren Einwirkung der Luft in gröfserer oder geringerer Menge und in verschiedener Zusammensetzung auftritt, beziehentlich sich immer von neuem aus dem Weichharz bildet.

Die saure Reaktion der alkoholischen Harzlösung liefs auf das Vorhandensein einer Harzsäure schliefsen und veranlafste mich daher, Verbindungen derselben mit anorganischen Basen darzustellen. Ich versetzte sie deshalb mit alkoholischen Metallsalzlösungen und erhielt hierdurch auch verschieden gefärbte Niederschläge. Eine gröfsere Menge eines Niederschlages erhielt ich z. B. beim Versetzen mit alkoholischer Kalilauge und Bleiacetatlösung. Bei der Analyse dieses Bleisalzes fand ich jedoch, dafs es sich nicht von einer Säure ableitet, sondern dafs es, wie ich später zeigen werde, ein Gemenge zweier verschiedener Salze ist. Nach verschiedenen anderen Versuchen wurde schliefslich folgender Gang der Untersuchung eingeschlagen:

Eine gröfsere Masse des Harzes wurde in Alkohol gelöst, diese Lösung mit einer frisch bereiteten alkoholischen Lösung von Ätzkali versetzt und damit im wohl verschlossenen Kolben einige Stunden lang

stehen gelassen. Hierauf wurde von der gebildeten Kaliumverbindung abfiltriert, dieselbe vollständig mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet und zerrieben; ich erhielt so ein dunkelbraunes, in Wasser lösliches, in Alkohol unlösliches Pulver (Kaliumsalz der Harzsäure A).

Das Filtrat davon wurde der Destillation unterworfen und die hierdurch erhaltene schmierige Harzmasse mit Wasser ausgezogen, wobei sich ein grofser Teil derselben mit brauner Farbe auflöste. Die filtrierte Lösung, welche neben Ätzkali und kohlensaurem Kali anscheinend eine in Wasser und Alkohol lösliche Harzkaliverbindung enthielt, wurde zur Gewinnung des freien Harzes mit verdünnter Salzsäure versetzt. Hierbei entstand ein dicker, voluminöser Niederschlag, welcher abfiltriert und so lange mit Wasser ausgewaschen wurde, bis im Waschwasser kein Chlor mehr nachzuweisen war. Nach dem Trocknen erhielt ich so ein hellbraunes, sprödes Pulver (Harz B).

Der in Wasser unlösliche Teil der obigen Harzmasse wurde sodann mit Wasser bis zur vollständigen Entfernung des Ätzkalis ausgewaschen und getrocknet. Ich erhielt so ein schmieriges, braunes, in Alkohol mit neutraler Reaktion lösliches Harz (Harz C).

A. Harzsäure A.

Das Kaliumsalz der Harzsäure A (s. oben) bildete ein dunkelbraunes, in Alkohol unlösliches, in Wasser leicht lösliches Pulver. Versuche, dasselbe durch Umkrystallisieren aus wässeriger Lösung in Krystallen zu erhalten, schlugen fehl.

1. 0,1460 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,0298 g K_2CO_3, 0,2387 g CO_2 und 0,0650 g H_2O.
2. 0,1475 g Substanz gaben 0,0302 g K_2CO_3, 0,2423 g CO_2 und 0,0641 g H_2O.
3. 0,1598 g Substanz im Platintiegel verascht, gaben 0,0346 g K_2CO_3.

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	Mittel.	$C_{13}H_{15}O_8K$:
C	46,36	46,56	—	46,46	46,12
H	4,94	4,83	—	4,88	4,43
K	11,59	11,73	11,46	11,59	11,59

Um die an Kali gebundene Harzsäure näher zu charakterisieren, wurde nunmehr die Isolierung derselben, sowie die Darstellung einiger anderer Salze versucht.

Die freie Säure wurde in der Weise erhalten, dafs die wässerige Lösung des Kalisalzes mit Salzsäure angesäuert wurde; es entstand ein voluminöser, gelber Niederschlag, der gesammelt, mit Wasser vollständig ausgewaschen, dann mit Alkohol aufgenommen, die Lösung filtriert und schliefslich auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme eingedampft wurde. Ich erhielt so eine dunkelbraune Masse, welche sich nach dem Erkalten leicht zerreiben und pulvern liefs und dann ein dunkelgelbes, amorphes, in Alkohol und Äther lösliches Pulver darstellte. Versuche, dasselbe in krystallinischer Form zu erhalten, schlugen fehl. Die Substanz verbrannte unter Ausstofsung weifser, myrrhenartig riechender Dämpfe ohne Zurücklassung von Asche.

1. 0,1856 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3528 g CO_2 und 0,0919 g H_2O.
2. 0,1789 g Substanz gaben 0,3416 g CO_2 und 0,0856 g H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	Mittel.	$C_{13}H_{16}O_8$:
C	51,88	52,09	51,97	52,00
H	5,49	5,31	5,40	5,33

Diese Analysen bestätigen demnach die oben für das Kaliumsalz aufgestellte Formel; die freie Harzsäure A hat die Zusammensetzung $C_{13}H_{16}O_8$.

Um weitere Salze dieser Säure zu erhalten, wurde die wässerige Lösung des Kaliumsalzes mit verschiedenen Metallsalzlösungen versetzt; es wurden hierdurch gelb bis dunkelbraun gefärbte Niederschläge erhalten. Zur näheren Untersuchung wurde die Baryum- und Bleiverbindung dargestellt.

Der Baryumniederschlag, erhalten durch Versetzen der Kalisalzlösung mit Chlorbaryum, wurde auf dem Filter so lange mit Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat kein Chlorbaryum mehr nachzuweisen war, dann getrocknet und zerrieben. Ich erhielt so ein amorphes, schokoladenbraun gefärbtes, in Alkohol und Wasser unlösliches Pulver.

1a. 0,2015 g bei 100° C. getrocknetes Baryumsalz lieferten beim Verbrennen im Platintiegel 0,0914 g $BaCO_3$.

1b. Das erhaltene $BaCO_3$ wurde im Tiegel vorsichtig mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure übergossen, dieselbe vorsichtig abgedampft, das erhaltene $BaSO_4$ geglüht und gewogen es wurden erhalten 0,1078 g $BaSO_4$.

2. 0,189 g Salz gaben weiter 0,084 g $BaCO_3$, 0,2273 g CO_2 und 0,0545 g H_2O.

	Gefunden:				Berechnet für
	1a.	1b.	2.	Mittel.	$C_{13}H_{14}O_8Ba$:
C	—	—	35,50	35,50	35,86
H	—	—	3,20	3,20	3,21
Ba	31,29	31,45	—	31,32	31,49

In der Harzsäure $C_{13}H_{16}O_8$ sind demnach 2H durch 1Ba ersetzt; das Baryumsalz hat die Zusammensetzung $C_{13}H_{14}O_8Ba$.

Das Bleisalz der Harzsäure A wurde durch Versetzen der Kaliumsalzlösung mit einer frisch bereiteten Lösung von essigsaurem Blei als dicker, dunkelbrauner Niederschlag erhalten; derselbe wurde abfiltriert, vollständig ausgewaschen, getrocknet und zerrieben; er bildete dann ein dunkelbraunes, amorphes, in Alkohol und Wasser unlösliches Pulver.

1. 0,1125 g des Bleisalzes (bei 100° getrocknet) wurden im Porzellantiegel verbrannt, der Rückstand mit etwas konzentrierter Salpetersäure behandelt und schwach geglüht. Man erhielt 0,0619 g PbO.

2a. 0,1365 g gaben bei der Elementaranalyse 0,1271 g CO_2, 0,0295 g H_2O und 0,0746 g PbO.

2b. Das erhaltene PbO wurde mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, längere Zeit damit digeriert, die Säure langsam abgedampft und das gebildete $PbSO_4$ geglüht und gewogen. Es wurde erhalten: 0,1078 g $PbSO_4$.

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2a.	2b.	Mittel.	$2(C_{13}H_{14}O_8Pb) + PbO$:
C	—	25,39	—	25,39	25,30
H	—	2,39	—	2,39	2,27
Pb	51,02	50,69	50,62	50,77	50,49

Die Analyse ergiebt demnach ein basisches Bleisalz von der Formel $2(C_{13}H_{14}O_8Pb) + PbO$, sie bestätigt von neuem die Formel der Harzsäure A als $C_{13}H_{16}O_8$. Dieselbe ist demnach eine zweibasische Säure, die jedoch mit den Alkalien saure Salze bildet; sie ist löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich dagegen in Wasser. Die Säure bildet ein hellgelbes amorphes Pulver.

B. Harz B.

Das wie oben erwähnt dargestellte zweite Harz B stellte nach dem Trocknen im Wasserbadtrockenschrank ein dunkelgelbes, sprödes Pulver dar, welches sich in Alkohol und Äther mit saurer Reaktion löste.

Versuche, es in Krystallen zu erhalten, schlugen fehl, weshalb es nur durch nochmaliges Lösen in Alkohol, Filtrieren und Einengen der Lösung gereinigt wurde.

Analysen des Harzes B:

1. 0,192 g bei 95° getrocknetes Harz gaben 0,4761 g CO_2 und 0,1277 g H_2O, entsprechend 67,62 Proz. C und 7,39 Proz. H.
2. 0,2326 g gaben 0,5760 g CO_2 und 0,1510 g H_2O, entsprechend 67,54 Proz. C und 7,21 Proz. H.

Da die alkoholische Lösung dieses Harzes ebenfalls sauer reagierte, so wurde auch hier eine Harzsäure vermutet und versucht, Verbindungen mit Metallen herzustellen. Auf Zusatz alkoholischer Kali- oder Natronlauge entstanden keine Niederschläge, ebensowenig auf Zusatz von alkoholischen Lösungen der Erdalkalisalze (Gegensatz zu A); dagegen gaben alkoholische Lösungen von Schwermetallsalzen alsbald Niederschläge, wobei jedoch die überstehende Flüssigkeit noch vollständig dunkelbraun gefärbt blieb. Zur näheren Untersuchung wurden die Blei- und Kupferverbindung durch Fällen mit den Acetaten hergestellt, die entstandenen Niederschläge abfiltriert und mit Alkohol vollständig ausgewaschen; in beiden Fällen waren, wie schon erwähnt, die Filtrate noch stark braun gefärbt, da aber auf weiteren Zusatz von Acetat kein Niederschlag mehr entstand, so mufste in der Harzlösung neben der freien Säure noch ein anderer neutraler Körper angenommen werden, was auch später bestätigt wurde. Die Kupferverbindung bildete ein graubraunes, die Bleiverbindung ein dunkelgelbes Pulver; beide waren in Alkohol und Wasser vollständig unlöslich.

a) Kupferverbindung (B^1).

1. 0,131 g bei 100° C. getrocknete Substanz gaben 0,2705 g CO_2, 0,0600 g H_2O und 0,0190 g CuO.
2. 0,1533 g Substanz gaben 0,3193 g CO_2, 0,0785 g H_2O und 0,0213 g CuO.
3. 0,1636 g Substanz gaben im Tiegel verbrannt 0,0230 g CuO.

	Gefunden:			Mittel.	Berechnet für $C_{26}H_{30}O_9Cu$:
C	56,31	56,80	—	56,56	56,79
H	5,09	5,69	—	5,39	5,46
Cu	11,58	11,10	11,38	11,35	11,54

b) Bleiverbindung (B^1).

1. 0,1491 g der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,2479 g CO_2, 0,0609 g H_2O und 0,0470 g PbO.

2. 0,1197 g gaben nach dem Verbrennen im Tiegel, Behandeln mit Salpetersäure und Glühen: a) 0,0383 g PbO; mit konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig behandelt und geglüht, wurde erhalten: b) 0,0520 g $PbSO_4$.

	Gefunden:				Berechnet aus
	1.	2a.	2b.	Mittel	$C_{26}H_{30}O_9Pb$:
C	45,33	—	—	45,33	45,02
H	4,53	—	—	4,53	4,33
Pb	29,26	29,61	29,67	29,51	29,87

Aus diesen Analysen ergiebt sich, dafs hier eine zweibasische Säure der Formel $C_{26}H_{32}O_9$ vorliegt. Leider war die Ausbeute an Salzen eine so geringe, dafs auf eine Darstellung und Untersuchung der freien Säure verzichtet werden mufste.

Aus vorstehendem geht jedoch hervor, dafs die Salze dieser Säure B^1 mit den Alkalien und alkalischen Erden in Alkohol und Wasser löslich, die der Schwermetalle dagegen unlöslich sind. Hierdurch wird es auch erklärlich, dafs die auf Seite 299 erwähnte und erhaltene Bleiharzverbindung mit der erhaltenen Kaliharzverbindung nicht auf ein und dieselbe Säure zurückzuführen war, da der Kaliumniederschlag nur aus dem Kaliumsalz der Säure A: $C_{13}H_{15}O_8K$ bestand, während beim Versetzen der dort erwähnten Harzlösung mit Bleiacetat nicht nur das Bleisalz der Säure A: $2(C_{13}H_{14}O_8Pb) + PbO$, sondern auch das der Säure B^1: $C_{26}H_{30}O_9Pb$, als beide in Alkohol unlöslich, gefällt wurden.

Die noch stark gefärbten Filtrate der zuletzt erhaltenen Kupfer- und Bleiverbindung wurden zur Trockne eingedampft, mit Wasser gekocht und gewaschen, um die im Überschufs zugesetzten Acetate zu entfernen, der Rückstand alsdann mit Alkohol aufgenommen, die Lösung filtriert und zur Trockne verdampft. Es resultierten auf diese Weise braune, spröde, aschefreie Harze, welche, bei 100° getrocknet, der Elementaranalyse unterworfen wurden.

A. Harz, erhalten durch Verdampfen des Filtrats vom Kupfersalz B^1.

0,1620 g gaben 0,4059 g CO_2 und 0,1032 g H_2O.

B. Harz, erhalten durch Verdampfen des Filtrats vom Bleisalz B^1.

0,1685 g gaben 0,4213 g CO_2 und 0,1060 g H_2O.

	Filtrat vom Kupfersalz B^1	Filtrat vom Bleisalz B^1	Mittel	Ursprüngl. Harz B (Seite 303)
C	68,33	68,08	68,20	67,58
H	7,08	6,99	7,04	7,30

Aus diesen Analysen ergiebt sich, dafs die in den Filtraten von Kupfer- und Bleisalz enthaltenen, nicht an das Schwermetall gebundenen Harze identisch sind. Vergleicht man weiter die Zusammensetzung dieser Harze mit der des ursprünglichen Harzes B, so sieht man, dafs sie fast übereinstimmen. Es kann dies nicht überraschen, da die zuletzt genannten Harze den grösten Teil des Harzes B ausmachen, während die an Sauerstoff etwas reichere Säure B^1 nur in sehr geringer Menge darin enthalten ist.

C. Neutrales Harz C.

Das auf Seite 300 erwähnte bei der Behandlung mit Wasser unlöslich zurückgebliebene Harz wurde behufs Reinigung vom zurückgehaltenen Ätzkali mit Wasser anhaltend ausgewaschen. Auch hier war das Auswaschen sehr schwierig, da das Harz eine zusammenhängende, klebrige Masse bildete und daher das Ätzkali energisch zurückhielt. Erst nach anhaltendem, tagelangem Auswaschen und öfterem Zerteilen der Harzmasse mit einem Spatel war es möglich, dieselbe völlig aschenfrei zu erhalten. Getrocknet stellte sie eine schmierige, dunkelbraune Masse dar, welche unter 100° C. schmolz und in Alkohol und Äther vollständig löslich war.

1. 0,259 g Substanz (bei 100° C. getrocknet) gaben 0,6929 g CO_2 und 0,1905 g H_2O.
2. 0,2513 g gaben 0,6815 g CO_2 und 0,1823 g H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	Mittel	$C_{26}H_{34}O_5$:
C	72,94	73,20	73,07	73,24 Proz.
H	8,17	8,06	8,11	7,89 „

Da es nicht gelang, irgend welche Verbindungen des Harzes C mit anorganischen Basen darzustellen und so einen Anhalt für die chemische Natur desselben zu erlangen, so wurde versucht, Acetylgruppen einzuführen und hieraus die Zahl der eventuell vorhandenen Hydroxylgruppen festzustellen.

Eine gröfsere Menge des Harzes wurde deshalb mit überschüssigem Acetylchlorid im zugeschmolzenen Glasrohr längere Zeit auf 120° C. erhitzt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur trat teilweise Reaktion ein, indem sich ein Teil des Harzes im Acetylchlorid löste; beim Erhitzen fand vollständige Lösung statt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die flüssige Masse in Wasser gegossen und die Acetylverbindung als

schmutzig graubraune Masse abgeschieden. Dieselbe wurde abfiltriert, ausgewaschen, mit Äther aufgenommen, diese Lösung filtriert, eingedampft und der Rückstand schliefslich bei 100° C. getrocknet. Nach dem Zerreiben erhielt ich auf diese Weise ein schmutzig graubraunes Pulver, welches in Äther leicht, in Alkohol schwerer löslich, in Wasser ganz unlöslich war.

Die Bestimmung der eingeführten Acetylgruppen geschah durch Verseifen mit alkoholischer $^1/_{10}$-Normalkalilauge und Titrieren des verbrauchten Ätzkalis. Es wurden zwei Bestimmungen ausgeführt und bei der einen 0,6245 g, bei der anderen 0,630 g der Acetylverbindung angewandt. Zu jeder dieser Mengen wurden 50 ccm alkoholischer $^1/_{10}$-Normalkalilauge gefügt und mehrere Stunden damit auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem die Verseifung beendet war, wurde die Masse mit heifsem Wasser so lange ausgezogen, bis das Waschwasser keine alkalische Reaktion mehr zeigte. Die Auszüge wurden gesammelt, mit 50 ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäure versetzt und dann mit $^1/_{10}$-Normalkalilauge zurücktitriert; die jetzt zur Neutralisation nötigen Kubikcentimeter $^1/_{10}$-Normalkalilauge mufsten direkt die zum Verseifen der obigen Massen verbrauchten Kubikcentimeter Kalilauge angeben. Es wurden gebraucht bei:

I. 28,6 ccm
II. 28,5 ccm
} $^1/_{10}$-Normalkalilauge.

Es brauchten demnach zur Bindung der Acetylgruppen

0,6245 Acetylverbindung = 28,6 ccm
0,6300 „ = 28,5 ccm
} $^1/_{10}$-Normalkalilauge

oder auf 1 g Acetylverbindung berechnet:

I. 45,7 ccm
II. 45,3 ccm
} im Mittel 45,5 ccm $^1/_{10}$-N.-KOH.

In diesen 45,5 ccm sind 0,2557 g KOH enthalten, welche in 1 g der Acetylverbindung = 0,1999 g Acetyl (C_2H_3O) oder 19,99 Proz. = 20,00 Proz. $CH_3 . CO$ entsprechen.

Wären in dem Harze C: $C_{26}H_{34}O_5$, sämtliche Sauerstoffatome als Hydroxylgruppen vorhanden, so mufste die daraus abzuleitende Acetylverbindung einen Acetylgehalt von 33,8 Proz. besitzen. Vergleicht man diese Zahl (33,8) mit der durch die Untersuchung erhaltenen (20,00), so findet man, dafs sich beide verhalten wie $1 : 0,6 = 5 : 3$, d. h. von den fünf Sauerstoffatomen der Formel $C_{26}H_{34}O_5$ sind nur drei als Hydroxyle gebunden; die Formel des Harzes C wäre demnach: $C_{26}H_{31}(OH)_3O_2$.

Bei der Einwirkung konzentrierter Salpetersäure auf das Harz C konnte in verschiedenen Stadien nur die Bildung von Oxalsäure konstatiert werden, während Pikrinsäure und andere Nitroverbindungen nicht nachgewiesen werden konnten.

Die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf das Harz C wurde derartig ausgeführt, dafs zu dem in Kalilauge suspendierten Harz allmählich gepulvertes Kaliumpermanganat zugegeben wurde. Im Anfang erfolgte die Einwirkung schon in der Kälte, später wurde die Oxydation durch Erwärmen gefördert. Sobald die Flüssigkeit nicht mehr entfärbt wurde, wurde abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure versetzt. Es fiel hierbei ein dunkelbraun gefärbtes Harz in dicken Flocken nieder; dasselbe wurde abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen, mit Alkohol aufgenommen und diese Lösung zur Trockne verdunstet. Die so erhaltene, dunkelbraun gefärbte Harzsäure löste sich in Alkohol und Äther und ergab bei der Analyse folgende Daten:

0,1732 g bei 100° C. getrocknet gaben 0,394 g CO_2 und 0,1002 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{26}H_{32}O_{10}$:
C	62,03	61,90
H	6,31	6,34

Dieser Harzsäure kommt somit die Formel $C_{26}H_{32}O_{10}$ zu. Dieselbe zeigt somit einen bedeutend höheren Sauerstoffgehalt wie das Harz C, aus welchem sie erhalten wurde.

Um die Einwirkung schmelzenden Ätzkalis auf das Harz C zu untersuchen, wurde dasselbe in möglichst dünnem Strahle in schmelzendes Ätzkali eingetragen. Hierbei blähte es sich stark auf und entwickelte aromatisch riechende Dämpfe. Nachdem die Einwirkung eine Zeit lang gedauert hatte, wurde mit dem Erhitzen aufgehört und sofort Wasser zugegeben, worin sich die ganze Masse mit dunkelbrauner Farbe löste.

Als hierauf mit Schwefelsäure angesäuert wurde, schied sich der weitaus gröfste Teil des angewandten Harzes in unveränderter Form wieder aus; es war somit nur sehr wenig des Harzes vom Ätzkali oxydiert worden. Auch die längere Einwirkung des schmelzenden Ätzkalis, sowie die Anwendung gröfserer Quantitäten desselben führten zu keinem besseren Resultat. Das schwach gefärbte Filtrat obiger Fällung wurde sodann drei- bis viermal mit Äther ausgeschüttelt; derselbe hinterliefs einen kleinen, in Wasser löslichen Rückstand, in welchem Protocatechusäure und Brenzcatechin nachgewiesen werden konnten. Das mit Äther ausgeschüttelte Wasser wurde der Destillation unterworfen und die eventuell entstandene flüchtige Säure an vorgelegte Natronlauge gebunden. Letztere entwickelte nach dem Eindampfen und Erwärmen mit Schwefelsäure den charakteristischen Geruch der Buttersäure.

Bei der Einwirkung schmelzenden Ätzkalis waren somit, wenn auch nur in sehr geringen Mengen, da das Harz äufserst widerstandsfähig gegen die oxydierenden Wirkungen des Ätzkalis ist, Protocatechusäure, Brenzcatechin und als flüchtige Fettsäure, Buttersäure entstanden. Die Reduktionsversuche, sowie die trockene Destillation des Harzes werden weiter unten (Seite 312) erwähnt werden.

III. Untersuchung des ätherischen Öles der Myrrhe.

Über das ätherische Öl der Myrrhe sind in neuerer Zeit aufser der Angabe Ruickholdt's (l. c.) noch einige andere Notizen veröffentlicht worden.

So erwähnt Gladstone,[1] dafs das Myrrhenöl ein spezifisches Gewicht von 1,0189 bei 15,5° C. und eine Rotation von — 136° habe; im übrigen sei es ein bei 266° C. siedendes, sauerstoffhaltiges, leicht verharzendes Öl.

Flückiger,[2] veranlafst durch die Analyse Ruickholdt's, welche sehr gut der Formel des Carvols $C_{10}H_{14}O$ entspricht, untersuchte gelegentlich einer Arbeit: „Über das Carvol" das von ihm dargestellte Myrrhenöl und fand, dafs dasselbe die Polarisationsebene um 15° nach links drehe und keine das Carvol charakterisierende Schwefelwasserstoffverbindnng gäbe, es somit kein Carvol sei; die von Hr. Buri ausgeführten Analysen ergaben für das rohe Öl: C = 84,7 Proz. und H = 9,98 Proz., für die bei 262 bis 263° C. übergehende Fraktion die Formel $C_{22}H_{32}O$[3].

Darstellung des Myrrhenöls.

500 g möglichst fein gepulverte Myrrhe wurden in einem Kolben mit Wasser übergossen und durch eingeleitete Wasserdämpfe der Destillation unterworfen. Mit den Wasserdämpfen ging ein im Anfang farbloses, später honiggelb gefärbtes Öl über. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, als noch merkliche Mengen des Öles übergingen. Den wässerigen Destillaten wurde das ätherische Öl mittels rektifizierten Petroläthers entzogen, die schwach weingelb gefärbte Petrolätherlösung mit Chlorcalcium entwässert und nach dem Vertreiben des Petroläthers

[1] Gladstone, Jahresber. ü. d. Fortschr. d. Chemie. Giefsen 1864, 545.

[2] Flückiger, Ber. IX, 471.

[3] Weitere ältere Litteraturangaben über das Myrrhenöl siehe Gmelin, Handb. d. Chemie IV. Aufl. Bd. VII, S. 371.

ca. 34 g eines dickflüssigen, angenehm nach Myrrhe riechenden, honiggelben Öles erhalten. Da Verluste bei der Gewinnung des Öles unvermeidlich sind, kann der Gehalt der Myrrhe an ätherischem Öl zu 7 bis 8 Proz. angenommen werden, während Ruickholdt nur 2,183 Proz. erhalten zu haben angiebt.

Spez. Gewicht des rohen Öles 0,9624 bei $17^1/_2{}^0$ C. Bei der Polarisation ergab das Öl bei einer Säule von 100 mm und einer Temperatur von $17^1/_2{}^0$ C. im Wild'schen Polaristrobometer eine Linksdrehung von $-67^0\ 54'$.

Die Untersuchung des Öles mit dem Abbé'schen Refraktometer ergab als Brechungskoeffizient 1,526 bei einer Dispersion von 33,5°.

Der Siedepunkt des rohen Öles war nicht konstant; es wurde hierdurch angezeigt, dafs ein Gemenge verschieden hoch siedender Öle vorlag. Die Elementaranalyse des Rohöles ergab: 73,79 Proz. C. und 8,25 Proz. H.

Fraktionierte Destillation des Myrrhenöles.

19 g rohes Öl wurden in einem Fraktionskolben langsam erwärmt. Bei 100° C. fing die Flüssigkeit zu stofsen an, indem sich noch etwas Wasser ausschied; bei 105° ging eine kleine Menge einer völlig farblosen, flüchtigen, nach Petroläther riechenden Flüssigkeit über (Fraktion I). Dann stieg die Siedetemperatur plötzlich auf 220°, die Vorlage wurde daher gewechselt und bei circa 250° ein grünlich-gelb gefärbtes, aromatisch riechendes Öl aufgefangen (Fraktion II). Nun färbte sich das überdestillierende Öl dunkler; das Thermometer stieg auf 260° (Fraktion III). Das zwischen 280 bis 300° übergehende, ziemlich dunkel gefärbte Öl wurde ebenfalls gesondert aufgefangen (Fraktion IV), ebenso das über 300° destillierende (Fraktion V). Letzteres stellte ein dickes, gelbgefärbtes, harzähnliches Liquidum dar. Als Rückstand der Destillation blieb eine schwarze, kohlige Masse, die beim Erkalten vollständig erstarrte.

Die Ausbeute an den einzelnen Fraktionen ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung:

Fraktion I.	(120°)	1,36 g =	7,27 Proz.
„ II.	(220—260°)	4,44 g =	23,36 „
„ III.	(260—280°)	6,28 g =	33,00 „
„ IV.	(280—300°)	2,07 g =	11,00 „
„ V.	(300—325°)	1,00 g =	5,30 „
Rückstand	. . . . .	2,45 g =	12,90 „

Eigenschaften, Siedepunkte und spez. Gewichte der einzelnen Fraktionen waren die folgenden:

Fraktion I. Fast farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit mit einem Stich ins Gelbe, färbte sich beim Erwärmen weingelb. Siedepunkt 122 bis 123° C., spez. Gewicht 0,7186 bei $17^1/_2{}^0$ C.

Fraktion II. Hellgrüngelbes Öl, färbte sich beim Erhitzen weinrot. Siedepunkt 254^0 C., spez. Gewicht 0,8611.

Fraktion III. Schwarzgrünes Öl, das sich beim Erhitzen fast schwarz färbte. Siedepunkt 264° C., spez. Gewicht 0,8871.

Fraktion IV wich nur wenig von III ab; schwarzgrünes Öl, welches sich beim Erhitzen schwarz färbte. Siedepunkt 270° C., spez. Gewicht 0,888.

Fraktion V. Dunkelgelbes, dickes, harzähnliches Öl. Siedepunkt und spez. Gewicht konnten der geringen Menge wegen nicht bestimmt werden.

Nach einiger Zeit schieden die Fraktionen II bis V Wasser ab, weshalb sie auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme in kleinen Schälchen unter Umrühren erhitzt und dann über Ätzkalk gestellt wurden; hiernach zeigte sich keine weitere Wasserabspaltung.

Das Verhalten der einzelnen Fraktionen gegen polarisiertes Licht konnte ich wegen der geringen Menge nicht ermitteln, dagegen wurde das Brechungsvermögen der einzelnen Öle mittels des Refraktometers nach Abbé bestimmt und dabei folgendes gefunden:

Fraktion	I.	1,4290	Brechungskoeffizient,	36,0°	Dispersion.
„	II.	1,5155	„	35,1°	„
„	III.	1,5310	„	34,0°	„
„	IV.	1,5442	„	33,2°	„
„	V.	1,5675	„	31,9°	„

Mit zunehmendem Siedepunkte steigt somit der Brechungskoeffizient, während die Dispersion abnimmt.

Fraktion II und III (IV) wurden, da sie den meisten Anhalt für Reinheit boten, der Elementaranalyse unterworfen.

Fraktion II. 1. 0,222 g Öl gaben 0,6536 g CO_2 und 0,1907 g H_2O.
2. 0,1854 g „ „ „ 0,5434 g CO_2 „ 0,1620 g H_2O.
3. 0,2420 g „ „ „ 0,7058 g CO_2 „ 0,2007 g H_2O.

	Hieraus ergiebt sich:				Berechnet für
	1.	2.	3.	Mittel.	$C_{10}H_{14}O$:
C	80,29	79,93	79,55	79,92	80,00
H	9,54	9,71	9,22	9,49	9,33
O	—	—	—	10,59	10,67

Ob das vorliegende Öl jedoch wirklich Carvol, Thymol oder ein Isomeres davon ist, kann zur Zeit noch nicht mit Bestimmtheit gesagt werden. Es wurde zwar versucht, durch Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff und Salzsäuregas krystallinische Abscheidungen zu erhalten, doch schlugen diese Versuche, die auch mit dem rohen Öle vorgenommen wurden, fehl.

Fraktion III. 1. 0,2660 g Öl gaben 0,7955 g CO_2 und 0,2200 g H_2O.
2. 0,1677 g „ „ 0,4993 g CO_2 „ 0,1315 g H_2O.
3. 0,2375 g „ „ 0,7102 g CO_2 „ 0,1980 g H_2O.
4. 0,1895 g „ „ 0,5695 g CO_2 „ 0,1600 g H_2O.

	1.	2.	3.	4.	Mittel.
C	81,55	81,27	81,54	81,80	81,54
H	9,19	(8,72)	9,26	9,35	9,27
O	—	—	—	—	9,19

Diese Analysen ergaben somit einen höheren Gehalt an Kohlenstoff, was vielleicht durch die Anwesenheit eines Kohlenwasserstoffs Erklärung findet; jedoch gelang es mir nicht, diesen Kohlenwasserstoff durch Erhitzen mit Zinkstaub und Destillieren zu isolieren.

Läfst man das rohe Myrrhenöl längere Zeit an der Luft bei Lichtabschlufs stehen, so verdickt es sich immer mehr und mehr und nimmt schliefslich die Konsistenz des ursprünglichen Harzes an, ohne jedoch seine honiggelbe Farbe zu verändern. Läfst man es dagegen im Tageslicht stehen, so nimmt es nicht nur die Konsistenz, sondern auch die Farbe des ursprünglichen Harzes an und kann äufserlich nicht mehr davon unterschieden werden.

Zwei davon ausgeführte Elementaranalysen ergaben folgendes:

a) Öl, verharzt bei Lichtabschlufs.
0,2979 g gaben 0,7986 g CO_2 und 0,1877 g H_2O.

b) Öl verharzt bei Lichtzutritt.
0,2213 g gaben 0,5898 g CO_2 und 0,1354 g H_2O.

	Öl verharzt bei Lichtabschlufs	Öl verharzt bei Lichtzutritt	Öl frisch bereitetes
C	73,1	72,7	73,79
H	7,0	6,8	8,25
O	19,9	20,5	17,96

In beiden Fällen besitzt somit das verharzte Öl einen höheren Sauerstoffgehalt, als das frisch bereitete. Die Verharzung beruht mithin auf einer Oxydation des ätherischen Öles, so dafs sich auch hieraus die Bildung des Harzes aus dem ätherischen Öle der Myrrhe erklären läfst.

Versuche, umgekehrt aus dem Harze das ätherische Öl durch reduzierende Mittel, wie durch Erhitzen mit Zinkstaub, Erhitzen mit Zinkstaub und Kalilauge, Erhitzen im Wasserstoffstrome u. s. w., darzustellen, führten jedoch, selbst bei Anwendung gröfserer Mengen, zu keinem brauchbaren Resultat.

Zum Schlufs sei noch das Öl erwähnt, welches bei der trockenen Destillation des Harzes erhalten wurde. Dasselbe destillierte zwischen 250 bis 290° C. als ein schwarzgrün gefärbtes, aromatisch riechendes Liquidum über, ohne jedoch einen konstanten Siedepunkt zu zeigen. Spez. Gewicht bei $17^1/_2{}^0$ C. 0,869; Brechungskoeffizient 1,540 bei 33,7° Dispersion. Eine Elementaranalyse ergab folgende Zusammensetzung: 78,37 Proz. C, 7,42 Proz. H, 14,21 Proz. O.

Ergebnisse der vorliegenden Arbeit.

Die rohe Myrrhe besteht aus Gummi, Harz und ätherischem Öl.

1. Der in Wasser lösliche, in Alkohol jedoch unlösliche Teil der Myrrhe, welcher 57 bis 59 Proz. beträgt, ist als ein Gummi von der Formel des Kohlenhydrats $C_6H_{10}O_5$ erkannt worden.

2. Der in Alkohol lösliche Teil der Myrrhe ist ein Gemenge verschiedener Harze; den gröfsten Teil desselben bildet ein indifferentes, in Alkohol und Äther lösliches Weichharz von der Formel $C_{26}H_{34}O_5$, in welcher drei vertretbare Hydroxylgruppen vorhanden sind.

Ferner sind zwei Harzsäuren zugegen, von denen die eine als eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung $C_{13}H_{16}O_8$, die andere als eine zweibasische Säure der Formel $C_{26}H_{32}O_9$ anzusprechen ist.

3. Das ätherische Öl fand ich in weit gröfserer Menge vor, als die früheren Untersuchungen angeben (7 bis 8 Proz. gegen 2,18 Proz. von Ruickholdt); der Hauptbestandteil desselben entspricht der Formel $C_{10}H_{14}O$.

Die für die einzelnen Bestandteile des Harzes erhaltenen Formeln zeigen eine gewisse Übereinstimmung. Verdoppelt man die Formel der

Harzsäure A: $C_{13}H_{16}O_8$, so enthalten sämtliche drei Harze 26 Atome Kohlenstoff:

Indifferentes Harz C = $C_{26}H_{31}O_2(OH)_3$
Harzsäure B[1] = $C_{26}H_{32}O_9$,
Harzsäure A = $C_{26}H_{32}O_{16}$.

Die Unterschiede der einzelnen Harze sind demnach im wesentlichen nur auf einen verschieden hohen Sauerstoffgehalt zurückzuführen, der wahrscheinlich durch einen Oxydationsvorgang Erklärung findet, welcher hauptsächlich an den äufseren Teilen des rohen Harzes vor sich geht.

Mitteilungen aus dem chemisch-pharmaceutischen Laboratorium der Herzogl. technischen Hochschule in Braunschweig.

1. Zur Kenntnis des Strychnins.

Von H. Beckurts.

(Eingegangen den 10. II. 1890.)

I.

Das zu den im nachstehenden beschriebenen Versuchen benutzte Strychnin, aus gröfseren Mengen von E. Merck in Darmstadt bezogenen salpetersauren Strychnins dargestellt, krystallisierte in wasserfreien, vierseitigen Prismen, welche bei 265° unter Schwärzung schmolzen. Nach Claus und Glassner[1] schmilzt die Base bei 284° und besitzt eine der Formel $C_{22}H_{22}N_2O_2$ entsprechende Zusammensetzung. Abweichend von diesen Angaben geben Loebisch und Schoop[2] den Schmelzpunkt des Strychnins zu 268° und C. Stöhr[3] zu 265 bis 266° an. Ich ermittelte den Schmelzpunkt meines Präparates sowie den zweier Präparate anderer Provenienz je bei 265° und fand für die irrtümliche Angabe, dass derselbe bei 284° liegt, eine Erklärung in dem Umstande, dafs Strychnin beim Erhitzen auf 265° sich zunächst schwärzt und zusammensintert, aber erst schmilzt, wenn es einige Minuten auf diese

[1] Ber. d. d. chem. Ges. XIV, 773.
[2] Monatsh. f. Chemie IX, 858.
[3] Ber. d. d. chem. Ges. 1885, 3429.

Temperatur erhitzt wird. Steigt nun die Temperatur bei der Schmelzpunktbestimmung schnell, so findet man den Schmelzpunkt der Base erheblich höher, als zu 265°.

Die Analyse meines Präparats gab für die Formel $C_{21}H_{22}N_2O_2$ gut stimmende Werthe.

I. 0,3505 g gaben im Sauerstoffstrome mit Kupferoxyd verbrannt 0,9680 g CO_2 und 0,2013 g H_2O.
II. 0,205 g gaben 0,5670 g CO_2 und 0,1197 g H_2O.
III. 0,310 g gaben 0,8570 g CO_2 uud 0,1778 g H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2O_2$:		Berechnet für $C_{22}H_{22}N_2O_2$:		Gefunden: I.	II.	III.	
C_{21} = 252	75,45	Proz.	C_{22} = 264	76,3 Proz.	75,32	75,43	75,39	Proz.
H_{22} = 22	6,59	„	H_{22} = 22	6,36 „	6,38	6,49	6,37	„
N_2 = 28	8,38	„	N_2 = 28	8,09 „	—	—	—	„
O_2 = 32	9,58	„	O_2 = 32	9,25 „	—	—	—	„

Die bei fraktionierter Krystallisation erhaltenen Krystalle sind nach den von Herrn Dr. Grünling gütigst ausgeführten Untersuchungen vollkommen einheitlich und stimmen in ihren krystallographischen Eigenschaften mit den früher von Schabus und Kenngott gemessenen überein. Eine Messung ergab:

	Schabus:	Kenngott:
$(110):(\overline{1}\overset{-m}{1}0) = 90^0\ 51$	90° 51	91° 12
$(101):(\overline{1}01) = 86^0\ 32$	86° 30	86° 56
$(011):(0\overline{1}1) = 86^0\ 10$	85° 32	85° 44

Das aus neutralen Strychninsalzlösungen durch Ferrocyankalium gefällte Ferrocyanstrychnin verwandelt sich nach meinen früheren Beobachtungen unter Einwirkung von Luft und Licht allmählich in Ferricyanstrychnin. Die gleiche Umwandlung bewirkt Bromwasser; daneben entsteht nicht, wie ich anfangs glaubte, ein Oxystrychnin, sondern der Übergang des Ferrocyanstrychnins in Ferricyanstrychnin vollzieht sich gemäfs der Gleichung:

$$2([C_{21}H_{22}N_2O_2]_4H_4FeCN_6)+O=(C_{21}H_{22}N_2O_2)_6H_6FeCN_{12}+2C_{21}H_{22}N_2O_2+H_2O$$

unter Bildung von Strychnin[1] und Wasser. Gelegentlich der Um-

[1] Das aus dem gebildeten Ferricyanstrychnin mit heifsem Alkohol ausgezogene Strychnin bildete weifse Prismen, welche bei 266° schmolzen. 0,2350 g gaben 0,6490 g CO_2 = 75,32 Proz. C und 0,1360 g H_2O = 6,49 Proz. H. Strychnin verlangt 75,45 Proz. C und 6,59 Proz. H.

wandlung der Ferro- in die Ferriverbindung durch Bromwasser, um rascher in den Besitz ausreichender Mengen des angeblichen Oxystrychnins zu gelangen, wurden auch Versuche über das Verhalten des Strychnins gegen Chlor und Brom angestellt, über welche in dem nachstehenden auf Grund von in Gemeinschaft mit Herrn Fr. Haubner angestellten Untersuchungen berichtet werden soll.

I. Einwirkung von Brom (1 Mol.) auf Strychninhydrobromid (1 Mol.) in wässeriger Lösung.

Nach Angaben von Laurent[1] entsteht bei der Einwirkung von Brom auf eine wässerige Lösung von salzsaurem Strychnin ein harzartiger Niederschlag, während Bromstrychnin in Lösung bleibt und aus dieser durch Zusatz von Ammoniak in Form eines weissen krystallinischen Niederschlages erhalten wird. Wird eine Lösung von bromwasserstoffsaurem Strychnin (1 Molekül) allmählich mit Brom (2 Atome) in Form von Bromwasser vermischt, so entsteht zunächst ein gelber voluminöser Niederschlag, der beim Umschütteln wieder verschwindet, so dafs nach Zusatz der gesamten Menge Brom eine vollkommen klare, meist etwas rötlich gefärbte Flüssigkeit resultiert, aus welcher Ammoniak einen weifsen voluminösen Niederschlag fällt. Dieser besteht aus:

α-Monobromstrychnin,

$C_{21}H_{21}BrN_2O_2$.

Beim langsamen Verdunsten aus weingeistiger Lösung krystallisiert dasselbe in gut ausgebildeten, rhombischen Tafeln, welche bei 222° schmelzen.

I. 0,140 g gaben bei der Verbrennung 0,3110 g CO_2 und 0,0639 g H_2O.
II. 0,2350 g gaben bei der Verbrennung 0,5240 g CO_2 und 0,1069 g H_2O.
III. 0,280 g gaben beim Glühen mit Ätzkalk 0,1256 g AgBr.
IV. 0,2320 g gaben nach dem Glühen mit Ätzkalk 0,1055 g AgBr.

Berechnet für die Formel $C_{21}H_{21}BrN_2O_2$:		Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	
C =	61,01 Proz.	60,58	60,81	—	—	Proz.
H =	5,09 „	5,07	5,05	—	—	„
Br =	19,37 „	—	—	19,09	19,35	„
N =	6,78 „	—	—	—	—	„
O =	7,75 „	—	—	—	—	„

[1] Annalen Chem. Pharm. LXIX, 14.

Die Base ist in Wasser nur sehr wenig, in Äther schwer, in Chloroform, Benzol und Alkohol leicht löslich. Zur Lösung von einem Teile der Base sind 14 Teile Alkohol vom spez. Gewicht 0,83 und 32 Teile absoluter Alkohol erforderlich. Die wässerige Lösung reagiert alkalisch und besitzt einen sehr bitteren, lange haftenden Geschmack. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Monobromstrychnin farblos auf, auf Zusatz von Kaliumdichromat entsteht eine schnell verschwindende, hellblaue Färbung. Die wässerigen Lösungen seiner Salze werden durch Gerbstoff, Kaliumquecksilberjodid, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, chromsaures Kalium, Chlorwasser und Platinchlorid gefällt.

Herr Dr. Grünling berichtet mir über die Form der Krystalle folgendes:

Krystallsystem: Rhombisch.

$a : b : c = 0{,}40842 : 1 : 0{,}68926.$

Beobachtete Formen:

b = (010), q = (011), m = (110), n = 120), o = (111), c = (001).

Die Krystalle sind dicktafelförmig nach b.

	Gemessen:	Berechnet:
q : q	= (011) : ($0\bar{1}1$) = 69° 5	—
m : q	= (110) : (011) = 77° 25	77° 37
b : c	= (010) : (001) = 90° 3	90° —
o : q	= (111) : (011) = 54° 8	54° 14
o : m	= (111) : (110) = 28° 24	28° 45
m : m	= (110) : (110) = 44° 26	—

Spaltbarkeit nicht beobachtet; sehr spröd. Ebene der optischen Axen (001) erste Mittellinie Axe a.

Salzsaures Monobromstrychnin,

$C_{21}H_{21}BrN_2O_2 . HCl$.

Beim freiwilligen Verdunsten der salzsauren Lösung des Monobromstrychnins werden tafelförmige Krystalle von meist schwach bräunlicher Farbe erhalten, welche zu rosettenförmigen Aggregaten verbunden sind und dem rhombischen System angehören. In Wasser und Alkohol sind sie schwer löslich.

I. 0,3315 g gaben 0,1040 g AgCl.

II. 0,3310 g gaben nach dem Glühen mit Ätzkalk 0,1303 AgBr und 0,0967 AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 . HCl$:	Gefunden: I.	Gefunden: II.
Br = 17,8 Proz.	—	17,82 Proz.
Cl = 7,9 „	7,76 Proz.	7,69 „

Aus der Lösung des salzsauren Bromstrychnins fällt Platinchlorid das Platindoppelsalz in Gestalt eines hellgelben, in Wasser und verdünntem Alkohol schwer löslichen, krystallinischen Niederschlages.

0,3135 g hinterliefsen nach dem Glühen 0,050 Pt.

Berechnet für $(C_{21}H_{21}BrN_2O_2HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt = 15,72 Proz.	15,94 Proz.

Bromwasserstoffsaures Monobromstrychnin,
$C_{21}H_{21}BrN_2O_2 . HBr$.

Beim Auflösen von Monobromstrychnin in verdünnter Bromwasserstoffsäure und langsamem Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhält man das Salz in kleinen, glänzenden, verfilzten platten Nadeln, welche in Wasser und verdünntem Alkohol schwer löslich sind. Die neutral reagierenden Lösungen zersetzen sich beim Eindampfen in der Wärme unter Abscheidung nicht krystallisierender, harziger Körper.

0,2305 g lieferten nach dem Glühen mit Ätzkalk 0,738 g AgBr.

Berechnet für $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 . HBr$:	Gefunden:
Br = 32,39 Proz.	32,08 Proz.

Salpetersaures Monobromstrychnin,
$C_{21}H_{21}BrN_2O_2 . HNO_3$.

Wird gepulvertes Monobromstrychnin mit Wasser übergossen und genau so viel verdünnte Salpetersäure hinzugesetzt, als zur Sättigung nötig ist, so scheidet sich beim langsamen Verdunsten der Lösung das salpetersaure Salz in kleinen soliden Prismen ab, deren Lösung neutral reagiert. Werden gröfsere Mengen Salpetersäure verwendet, so erhält man stark gelb gefärbte Lösungen, aus welchen sich namentlich beim Eindunsten in der Wärme harzige Körper abscheiden.

0,2989 g gaben 0,1170 g AgBr.

Berechnet für $C_{21}H_{21}BrN_2O_2$:	Gefunden:
Br = 16,81 Proz.,	16,67 Proz.

Schwefelsaures Monobromstrychnin,
$(C_{21}H_{21}BrN_2O_2)_2H_2SO_4 + 7H_2O$.

Trägt man unter Vermeidung von Erwärmen Monobromstrychnin in verdünnte Schwefelsäure ein, bis die Lösung neutral reagiert, so

scheidet sich nach einiger Zeit das Sulphat in Form langer, glänzender Nadeln aus, welche zu rosettenförmigen Aggregaten vereinigt sind.

1. 0,2355 g verloren beim Erhitzen auf 105° 11,4 Proz. H_2O und gaben 0,0525 $BaSO_4$ = 9,38 Proz. H_2SO_4 (auf wasserhaltiges Salz) bezw. 10,64 Proz. (auf wasserfreies Salz).
2. 0,3360 g verloren beim Erhitzen auf 105° 11,90 Proz. H_2O und gaben nach dem Glühen mit Kalk 0,1200 g AgBr = 15,20 bezw. 17,31 Proz. Br.

Berechnet für $(C_{21}H_{21}BrN_2O_2)_2H_2SO_4 + 7H_2O$:		Gefunden:	
		I.	II.
H_2O	= 12,0 Proz.	11,40	11,90 Proz.
Br	= 15,24 „	—	15,2 „
H_2SO_4	= 9,33 „	9,38	— „

Die Formel $(C_{21}H_{21}BrN_2O_2)_2H_2SO_4$ verlangt 17,32 Proz. Brom und 10,61 Proz. H_2SO_4; gefunden wurden 17,31 bezw. 10,64 Proz.

Einwirkung von Methyljodid auf α-Monobromstrychnin.

α-Monobromstrychninmethyljodid,

$C_{21}H_{21}BrN_2O_2 . CH_3J$,

bildet sich beim Erwärmen weingeistiger Lösungen von α-Monobromstrychnin mit überschüssigem Methyljodid während mehrerer Stunden auf dem Wasserbade.

Weifse perlmutterglänzende Krystallblättchen, welche in Alkohol, Äther, Chloroform und Wasser schwer löslich sind, beim Erhitzen sich braun färben und verkohlen, ohne zu schmelzen. Am Lichte färben sie sich gelb und geben mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat die bekannte Strychninreaktion nicht.

I. 0,3115 g gaben 0,1310 g AgJ.
II. 0,1900 g gaben 0,330 g CO_2 und 0,0778 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 . CH_3J$:		Gefunden:	
		I.	II.
C	= 47,57 Proz.	—	47,37 Proz.
H	= 4,32 „	—	4,55 „
J	= 22,87 „	22,73	— „

α-Monobromstrychninmethylammoniumhydroxyd,

$C_{21}H_{21}BrN_2O_2 . CH_3 . OH + 4H_2O$.

Digeriert man das Bromstrichninmethyljodid mit überschüssigem Silberoxyd und Wasser kurze Zeit auf dem Wasserbade, filtriert von

diesem und dem gebildeten Jodsilber ab, so scheiden sich feine weiße Nadeln der Ammoniumbase aus. Diese verkohlen, ohne zuvor zu schmelzen, bei 260°, sind in Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich, färben sich am Lichte gelb und geben mit konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumdichromat eine sehr unbeständige violette Färbung.

I. 0,220 g der bei 115° getrockneten Substanz lieferten 0,0933 g AgBr.
II. 0,2750 g der bei 115° getrockneten Substanz gaben 0,1138 g AgBr.
III. 0,1420 g der bei 115° getrockneten Substanz gaben 0,3081 g CO_2 und 0,0680 g H_2O.
IV. 0,1475 g der bei 115° getrockneten Substanz gaben 0,3200 g CO_2 und 0,0741 g H_2O.
V. 0,2445 g verloren beim Erhitzen bis 115° 13,90 Proz. H_2O = 4 Moleküle H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 . CH_3OH$:	Gefunden:				
	I.	II.	III.	IV.	
C = 59,32 Proz.,	—	—	59,17	59,17	Proz
H = 5,62 „	—	—	5,32	5,58	„
Br = 17,97 „	18,05	17,61	—	—	„
N = 6,30 „	—	—	—	—	„
O = 10,79 „	—	—	—	—	„

Die Formel $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 . CH_3OH + 4H_2O$ verlangt 14,48 Proz. H_2O; gefunden wurden 13,90 Proz.

Mononitrobromstrychnin, $C_{21}H_{20}(NO_2)BrN_2O_2$.

Die Darstellung des Nitrobromstrychnins gelingt nicht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Bromstrychnin in alkoholischer Lösung; aus der gelbgefärbten Flüssigkeit scheidet sich nur salpetersaures Monobromstrychnin aus, welches auch nur durch längere Zeit fortgesetztes Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Monobromstrychnin erhalten wird.

Leicht gelingt aber die Darstellung der Base durch allmähliches Eintragen von 5 g des bei 105° getrockneten salpetersauren Monobromstrychnin in 50 g englischer Schwefelsäure,[1] welche in einer Kältemischung standen. Sobald etwas salpetersaures Salz mit der Schwefelsäure in Berührung kam, färbte sich die Flüssigkeit erst blau, dann gelb. Nach dreitägiger Einwirkung der Schwefelsäure wurde die

[1] Monatsh. f. Chemie 1885, p 6, 844.

dunkelgelb gefärbte Flüssigkeit in etwa 5 l Wasser gegossen und die Lösung nach dem Erkalten mit Ammoniak übersättigt. Der ausgeschiedene gelbe flockige Niederschlag wurde abfiltriert, ausgewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und aus heifsem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Hellgelb gefärbte Prismen, welche beim Erhitzen unter Aufblähen verkohlen, in Aceton und verdünntem Alkohol leicht, in Chloroform, Äther, Benzol und Wasser schwer löslich sind. Die Lösungen in Weingeist und Aceton besitzen einen bitteren Geschmack und haben grofse Neigung harzig zu werden.

I. 0,1752 g gaben 0,0712 g AgBr.
II. 0,5430 g gaben bei 15° C und 768 mm Barometerstand 40,80 ccm N = 1,838 g, entsprechend 8,89 Proz.
III. 0,3163 g gaben 0,6360 g CO_2 und 0,1147 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{20}Br(NO_2)N_2O_2$:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 55,02 Proz.	—	—	54,84 Proz.
H = 41,37 „	—	—	4,03 „
Br = 17,46 „	17,29	—	— „
N = 9,17 „	—	8,89	— „
O = 19,98 „	—	—	— „

Mit Schwefelsäure und chromsaurem Kalium giebt das Nitrobromstrychnin die bekannte Strychninreaktion nicht. Kaliumwismutjodid, Goldchlorid und Platinchlorid geben in der salzsauren Lösung einen gelben, Phosphormolybdänsäure einen weifsen und Kaliumquecksilberjodid einen gelblich-weifsen Niederschlag.

Mit Säuren giebt die Base keine gut krystallisierenden Salze. Löst man sie in säurehaltigem Wasser auf, so erstarrt die Flüssigkeit bald zu einer gelben Gallerte, welche über Schwefelsäure zu dünnen, gelben, häutigen Massen eintrocknet.

Bromwasserstoffsaures Mononitrobromstrychnin,
$C_{21}H_{20}Br(NO_2)N_2O_2 . HBr$.

Zu dem in Wasser vertheilten Bromnitrostrychnin wurde soviel verdünnte Bromwasserstoffsäure gefügt, bis eine klare gelbe Lösung entsteht. Diese erstarrt nach kurzer Zeit zu einer gelben Gallerte, welche nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen über Schwefel-

säure dünne, gelbe, häutige amorphe Massen des bromwasserstoffsauren Salzes darstellt.

0,1793 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben beim Glühen mit Ätzkalk 0,1255 AgBr.

Berechnet für $C_{21}H_{20}Br(NO_2)N_2O_2HBr$:	Gefunden:
Br = 29,68 Proz.	29,78 Proz.

Chlorwasserstoffsaures Mononitrobromstrychnin,

$C_{21}H_{20}Br(NO_2)N_2O_2 . HCl$.

Bildet, wie das Hydrobromid dargestellt, amorphe gelbe Massen, welche in heifsem Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich sind.

Mononitrobromstrychninplatinchlorid,

$(C_{21}H_{20}Br[NO_2]N_2O_2HCl)_2PtCl_4$.

Aus der salzsauren Lösung des Mononitrobromstrychnins fällt Platinchlorid das Doppelsalz in Form eines gelben krystallinischen Niederschlages, welcher auch in Alkohol schwer löslich ist.

0,2070 g hinterliefsen beim Glühen 0,0305 g Pt.

Die Formel $(C_{21}H_{20}Br[NO_2]N_2O_2HCl)_2PtCl_4$ verlangt 14,86 Proz.

Amidobromstrychnin,

$C_{21}H_{20}Br(NH_2)N_2O_2$.

Fügt man zu der salzsauren Lösung des Mononitrobromstrychnins Zinnfolie und erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbade, bis die Lösung farblos geworden ist, und entfernt dann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das gelöste Zinn, so fällt Ammoniak aus dem Filtrate vom Schwefelzinn als weifsen amorphen Niederschlag das Amidobromstrychnin. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol von 0,93 spez. Gew. wird dasselbe in kleinen, bräunlichen, oft zu Warzen vereinigten Nadeln erhalten.

I. 0,1740 g lieferten nach dem Glühen mit Ätzkalk 0,0772 g AgBr.

II. 0,1385 g lieferten bei 25° C. und 762 mm Barometerstand 13,10 ccm N = 0,01466 g.

III. 0,1905 g lieferten bei 24° C. und 754 mm Barometerstand 18,4 ccm N = 0,0 205 997 g.

Berechnet für $C_{21}H_{20}Br(NH_2)N_2O_2$:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Br = 18,69 Proz.	18,88	—	— Proz.
N = 9,82 „	—	10,59	10,74 „

Das Amidobromstrychnin ist in Chloroform, Aceton und Äther schwer löslich. Die Lösungen zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen, unter Abscheidung harziger Körper und Bildung blau und roth gefärbter Zersetzungsprodukte. Deshalb kann die Base nur unter grofsem Verluste durch Umkrystallisieren gereinigt werden.

Mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entsteht die „Strychninreaktion“ nicht. Bei 140° erweicht es und bei 180° schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit. Aus den blau oder rot gefärbten Lösungen des Amidobromstrychnins in säurehaltigem Wasser kann man die gebildeten Salze nur schwer in reinem Zustande erhalten, da deren Lösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur verharzen.

Salzsaures Amidobromstrychnin,

$C_{21}H_{20}Br(NH_2)N_2O_2 . HCl$.

In Wasser leicht lösliche, in wässeriger Lösung rach verharzende, blau gefärbte Prismen.

Amidobromstrychninplatinchlorid,

$(C_{21}H_{20}Br[NH_2]N_2O_2 . HCl)_2PtCl_4$.

Wird aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes als gelbes, an der Luft sich bald violett färbendes Pulver erhalten.

I. 0,1485 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen 0,0348 g Pt = 23,1 Proz.
II. 0,1175 g des über Schwefelsäure getrockueten Salzes gaben 0,0270 g Pt = 22,98 Proz.

Die Formel $(C_{21}H_{20}Br[NH_2]N_2O_2 . HCl)_2PtCl_4$ verlangt 23,49 Proz.

Über das aus dem Amidobromstrychnin durch Diazotirung gewonnene Diazobromstrychninsalz und das daraus gewonnene Dibromsubstitutionsprodukt des Strychnins wird später berichtet werden.

II. Einwirkung von Brom (2 Mol.) auf Strychninhydrobromid (1 Mol.) in wässeriger Lösung.

(Bromstrychnindibromid.)

Wird eine wässerige Lösung von Strychninhydrobromid (1 Mol.) mit Brom (2 Mol.) in Form von Bromwasser vermischt, so entsteht ein gelber, voluminöser Niederschlag, der auch beim Umschütteln nicht

wieder verschwindet. Das Filtrat von diesem Niederschlag wurde mit überschüssigem Ammoniak versetzt und der erhaltene Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in wohl ausgebildeten Prismen erhalten, welche bei 221° schmolzen und mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat eine hellblaue, bald wieder verschwindende Färbung gaben.

0,2459 g lieferten nach dem Glühen mit Aetzkalk 0,1107 g AgBr entsprechend 19,15 Proz. Br.

Nach dem Schmelzpunkte, der Reaktion mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, und endlich nach der Analyse ist der vorliegende Körper Monobromstrychnin, dessen salzsaures Salz neben dem oben erwähnten tief gelb gefärbten Körper entsteht.

Dieser gelbe Körper bildet sich ausschliefslich, wenn man auf eine wässerige Lösung des Strychninhydrobromids überschüssiges Brom einwirken läfst.

Der auf diesem Wege erhaltene gelbe Niederschlag wird zunächst durch Dekantieren ausgewaschen, dann auf einem Filter gesammelt, hier bis zum Verschwinden der Bromreaktion ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung zeigt die Gegenwart von drei Atomen Brom im Molekül der Verbindung an.

I. 0,2812 g gaben nach dem Glühen mit Ätzkalk 0,2753 g AgBr.
II. 0,3970 g gaben 0,3880 g AgBr.
Ein Tribromstrychnin würde 41,8 Proz. Brom verlangen.

Gefunden:
41,66 Proz. Br.
41,59 „ „

Beim Erwärmen verliert die Verbindung unter Verlust von Brom ihre gelbe Farbe; bei 130 bis 140° bläht sie sich unter Ausstofsen von Bromdämpfen auf und verkohlt. An der Luft zieht dieselbe rasch Wasser an und zerfliefst zu einer rot gefärbten, harzigen Masse.

In warmem Eisessig löst sie sich zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten gelbe, gut ausgebildete rhombische Krystalle abscheiden. — In Spiritus ist das bromhaltige Produkt wenig löslich; die gelb gefärbte Lösung reagiert alkalisch.

Schon nach kurzem Verweilen in der Kälte, schneller beim Erwärmen, färbt sich die spirituöse Lösung rot und reagiert dann stark sauer; gleichzeitig tritt Aldehydgeruch auf. Wird die stark sauer reagierende weingeistige Lösung, welche jetzt mit Silbernitrat einen hellgelben voluminösen Niederschlag von Bromsilber giebt, eingedunstet, so scheiden sich rosettenförmig oder warzenförmig vereinigte, schwach rot gefärbte Nadeln aus. Diese wurden gesammelt, mit verdünntem Alkohol abgespült und getrocknet. Die rot gefärbte Mutterlauge gab bei weiterem Eindunsten noch neue Mengen derselben Krystalle, welche durch Umkrystallisieren aus Wasser oder verdünntem Weingeist vollkommen weifs erhalten wurden. Diese Krystalle bestehen aus bromwasserstoffsaurem Monobromstrychnin.

I. 0,3700 g gaben nach dem Glühen mit Ätzkalk 0,2801 g AgBr.
II. 0,2330 g gaben 0,1768 g AgBr.
III. 0,4600 g gaben im Sauerstoffstrom verbrannt 0,8580 g CO_2 und 0,182 g H_2O.
IV. 0,3520 g gaben 0,6550 g CO_2 und 0,1394 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 . HBr$:			Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
$C_{21} = 252$	51,01 Proz.		—	—	50,87	50,75 Proz.
$H_{21} = 22$	4,46	„	—	—	4,40	4,40 „
$Br_2 = 160$	32,38	„	32,21	32,29	—	—
$N_2 = 28$	5,67	„	—	—	—	—
$O_2 = 32$	6,48	„	—	—	—	—
494	100,00 Proz.					

Die wässerige Lösung des Salzes wird durch Ammoniak unter Abscheidung eines voluminösen Niederschlages zerlegt, der nach dem Trocknen und Krystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 221° schmelzende Nadeln liefert. Diese bestehen aus Monobromstrychnin.

0,1860 g gaben nach dem Glühen mit Ätzkalk 0,0852 g AgBr.

Berechnet für $C_{21}H_{21}BrN_2O_2$:	Gefunden:
Br = 19,37 Proz.	19,46 Proz.

In den letzten Mutterlaugen von bromwasserstoffsaurem Monobromstrychnin bleiben geringe Mengen eines intensiv rot gefärbten amorphen

Körpers, dessen Reindarstellung an den geringen Mengen und der leichten, unter Bromwasserstoffabspaltung stattfindenden Zersetzung bislang gescheitert ist. Ob in diesem ein Oxydations- oder Substitutionsprodukt des Strychnins vorliegt, mufs deshalb zur Zeit noch unentschieden bleiben.

Nach dem Verhalten des gelben Bromderivates des Strychnins in weingeistiger Lösung erscheint dasselbe als ein Bromstrychnindibromid, $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 . Br_2$, oder als ein bromwasserstoffsaures Bromstrychninbromid, $C_{21}H_{20}BrN_2O_2 . HBr . Br$. Die alkalische Reaktion der kalt bereiteten weingeistigen Lösung spricht für die zuerst namhaft gemachte Verbindung. Darnach entsteht bei Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Strychninhydrobromid in wässeriger Lösung, neben bromwasserstoffsaurem Bromstrychnin, und bei Einwirkung von überschüssigem Brom ausschliefslich Bromstrychnindibromid, $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 . Br_2$. Dieses zerlegt sich mit Alkohol in der Wärme in Bromwasserstoff, Bromstrychnin und Aldehyd:

$$C_{21}H_{21}BrN_2O_2 . Br_2 + C_2H_5OH = C_2H_4O + 2HBr + C_{21}H_{21}BrN_2O_2.$$

Dasselbe Bromstrychnindibromid wird aus Lösungen des salpetersauren und schwefelsauren Strychnins durch Einwirkung von Bromwasser erhalten. Es zeigt ein in mancher Beziehung interessantes Verhalten.

Verteilt man z. B. das Bromstrychnindibromid in Wasser und leitet Schwefelwasserstoff durch die Mischung, so tritt alsbald Entfärbung ein; aus dem Filtrat vom abgeschiedenen Schwefel fällt Ammoniak eine in Spiritus sehr leicht lösliche und in spirituöser Lösung leicht verharzende Base. Diese, deren Untersuchung noch nicht beendet ist, wird, ebenso wie das Studium der Einwirkung von Wasser, Ammoniak und Natronlauge auf das Bromstrychnindibromid, Gegenstand einer dieser bald folgenden Mitteilung werden, in welcher auch über isomere Bromstrychnine und die zur Darstellung der Dibromstrychnine und deren Umsetzungsprodukte ausgeführten Untersuchungen berichtet werden soll.

2. Zur Kenntnis des Brucins.

Von H. Beckurts.

(Eingegangen den 10. II. 1890.)

I.

a) Einwirkung von Brom in Form von Bromwasser auf eine wässerige Lösung von Brucinhydrobromid.

Laurent[1] beschreibt ein Monobrombrucin, welches durch Versetzen einer Lösung von schwefelsaurem Brucin in verdünntem Alkohol mit Brom erhalten wurde. Es soll aus kleinen, bräunlichen Nadeln bestehen, und die bekannte Brucinreaktion — Rotfärbung durch Salpetersäure — nicht geben. Bei wiederholten, in Gemeinschaft mit Herrn Fr. Haubner ausgeführten Versuchen ist uns die Darstellung dieses Körpers unter den von Laurent angegebenen Bedingungen nicht gelungen. Das Brucin zeigt ein von dem Strychnin durchaus verschiedenes Verhalten. Fügt man zu einer wässerigen Lösung von Brucinhydrobromid soviel Bromwasser, dafs auf 1 Mol. des Salzes 2 Atome Brom einwirken, so entsteht zunächst ein violetter, dann braun und zuletzt rein gelb werdender Niederschlag. Aus dem Filtrate von diesem fällt Ammoniak eine Base, welche aus unverändertem Brucin besteht. Der gelbe Niederschlag besitzt nach dem Auswaschen und Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung eines Brucintribromids oder bromwasserstoffsauren Brucindibromids.

0,2525 g gaben 0,2252 g AgBr, entspr. 37,95 Proz. Br.
0,2625 g gaben 0,2340 g AgBr, entspr. 37,93 Proz. Br.
Eine Verbindung der Formel $C_{23}H_{26}N_2O_4Br_3$ verlangt 37,85 Proz. Brom.

Die in der Kälte bereitete, gelb gefärbte Lösung in verdünntem Alkohol reagiert schwach alkalisch. An der Luft zerfliefst die Verbindung allmählich zu einem intensiv rot gefärbten Syrup. Auf 150° erhitzt färbt sie sich unter Abgabe von Brom braun und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Verkohlung.

In Wasser löst sich das Bromid beim Erwärmen leicht mit kirschroter Farbe zu einer stark sauer reagierenden Flüssigkeit auf. Engt

[1] Annalen d. Chemie u. Pharm. 69, 14.

man diese auf ein kleines Volumen ein, so scheiden sich beim Erkalten wohl ausgebildete, farblose Krystalle aus. Diese wurden gesammelt, abgewaschen und getrocknet. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bilden sie weifse oder auch schwach bräunliche Tafeln, welche an der Luft rasch verwittern und in Wasser leicht löslich sind. Sie bestehen aus bromwasserstoffsaurem Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4HBr + 3H_2O$.

I. 0,2055 g lufttrockenes Salz verloren bei 105° 0,0235 g und gaben beim Glühen mit Ätzkalk 0,0728 g AgBr.
II. 0,2595 g lufttrockenes Salz verloren bei 105° 0,0265 g und gaben 0,0940 g AgBr.
III. 0,2845 g lufttrockenes Salz verloren bei 105° 0,0315 g und gaben 0,0991 g AgBr.

Berechnet für $C_{23}H_{26}N_2O_4 . HBr + 3H_2O$:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
H_2O = 10,21 Proz.	11,43	10,21	11,07 Proz.
Br = 15,12 „	15,07	15,41	14,82 „
Berechnet für $C_{23}H_{26}N_2O_4 . HBr$:			
Br = 16,84 Proz.	17,00	17,17	16,67 Proz.

Das aus diesem Salz durch Ammoniak abgeschiedene Brucin schmolz bei 178°.

0,1870 g der getrockneten Base gaben 0,4815 g CO_2 = 70,22 Proz. C und 0,1167 g H_2O = 6,93 Proz. H.

Die Formel des Brucins, $C_{23}H_{26}N_2O_4$ verlangt 70,05 Proz. C. und 6,60 Proz. H.

Aus den tief rot gefärbten Mutterlaugen des Brucinhydrobromids scheiden sich nach weiterem Eindampfen neue Mengen desselben Salzes aus. Nach Entfernung dieser schieden sich aus der nun syrupförmigen Lauge nach längerem Stehen über Schwefelsäure keine Krystalle des Brucinsalzes mehr aus, worauf die Lauge im Wasserbade zur Trockne verdunstet wurde. Unter reichlicher Entwickelung von Bromwasserstoff wurde hierbei ein rotbraunes, sehr hygroskopisches Pulver erhalten. Dasselbe ist amorph, in Äther und Chloroform nicht, in Wasser leicht zu einer tief rot gefärbten Flüssigkeit löslich, welche durch Silbernitrat nicht gefällt wird. Beim Erhitzen findet ohne zuvorige Schmelzung Zersetzung unter Aufblähen statt.

Die Analyse der bei 105° getrockneten Substanz ergab folgende auf die Formel eines Dibrombrucins stimmende Werte:

I. 0,225 g gaben nach dem Glühen mit Ätzkalk 0,1529 g AgBr.
II. 0,2045 g gaben 0,1378 g AgBr.
III. 0,3185 g gaben bei der Verbrennung im Sauerstoffstrome 0,5790 g CO_2 und 0,1160 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{24}Br_2N_2O_4$:			Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_{23} = 276	50	Proz.	—	—	49,58 Proz.
H_{24} = 24	4,35	„	—	—	4,05 „
Br_2 = 160	28,98	„	28,92	28,67	— „
N_2 = 28	5,08	„	—	—	— „
O_4 = 64	11,59	„	—	—	— „
552	100,00	Proz.			

Bei Einwirkung gröfserer Mengen Brom als 2 Atome auf 1 Molekül Brucinhydrobromid entsteht nur ein gelber Niederschlag von den angegebenen Eigenschaften, während Ammoniak unverändertes Brucin nicht mehr aus dem Filtrate von diesem ausfällt. Was die Konstitution des gelben Produktes anbelangt, so läfst sich diese durch die Formeln $C_{23}H_{26}N_2O_4Br_3$ oder $C_{23}H_{26}N_2O_4HBr \cdot Br_2$ wiedergeben. Für die Auffassung der Verbindung als Brucintribromid, $C_{23}H_{26}N_2O_4Br_3$, spricht die alkalische Reaktion ihrer weingeistigen Lösung, wogegen die Bildung eines Dibrombrucins beim Kochen der Verbindung mit Wasser für die Auffassung der Verbindung als bromwasserstoffsaures Brucindibromid spricht, denn eine solche würde sich gemäfs der Gleichung:

$$2(C_{23}H_{26}N_2O_4HBr \cdot Br_2) = C_{23}H_{26}N_2O_4HBr + C_{23}H_{24}Br_2N_2O_4 + 3HBr$$

zu bromwasserstoffsauren Brucin, Dibrombrucin und Bromwasserstoff umsetzen können, während ein Brucintribromid beim Kochen mit Wasser nur eine Zersetzung unter Bildung von Dibromoxybrucin erleiden könnte:

$$2C_{23}H_{26}N_2O_4Br_3 + H_2O = C_{23}H_{26}N_2O_4HBr + C_{23}H_{24}Br_2N_2O_5 + 3HBr.$$

Ob in der beschriebenen amorphen Verbindung ein Dibrombrucin oder ein Dibromoxybrucin vorliegt, läfst sich bei der hohen prozentischen Zusammensetzung beider Verbindungen und bei der schweren Verbrennlichkeit des Körpers durch die Analyse allein nicht entscheiden.

b) Einwirkung von Chlor auf Brucin.

Die bei der Einwirkung von Brom auf Brucinhydrobromid in wässeriger Lösung erhaltenen Resultate liefsen es angezeigt erscheinen, auch das Verhalten des Brucins gegen Chlor zu studieren.

Die Einwirkung des Chlors auf Strychnin haben bereits vor einigen Jahren G. Bouchardat und Ch. Richet[1] studiert und dabei Mono-, Di- und Trichlorstrychnin erhalten. Chlorhaltige Derivate des Brucins sind bislang nicht bekannt, dagegen wird schon lange Zeit die rote Färbung, mit welcher sich Brucin in Chlorwasser löst, als Identitätsreaktion der Base benutzt. Es war aber bisher niemals die Ursache dieser roten Färbung aufgeklärt.

Es wurden 10 g Brucin mit etwa 200 g Chlorwasser übergossen und bis zur Lösung kräftig geschüttelt. Die erhaltene nach Chlor riechende, klare und farblose, nach Verdunsten des überschüssigen Chlors aber tief rot gefärbte Lösung schied nach dem Eindunsten auf ein kleines Volum Krystalle nicht ab und hinterliefs beim Verdunsten zur Trockne unter reichlicher Entwickelung von Bromwasserstoff ein rotbraunes, amorphes, tief rot gefärbtes Pulver.

Dieses besitzt die Zusammensetzung eines Dichlorbrucins, ist in Äther, Chloroform, Benzol und absolutem Alkohol unlöslich, in Wasser mit tief roter Farbe leicht löslich. Diese Lösung wird durch Silbernitrat nicht gefällt und auf Zusatz von Chlorwasser entfärbt. Nach dem Verjagen des überschüssigen Chlors tritt die rote Farbe wieder auf. Beim Erhitzen bläht sich das Dichlorbrucin, ohne zu schmelzen, auf und verbrennt sehr langsam.

I. 0,2320 g lieferten nach dem Glühen mit Ätzkalk 0,1475 Ag Cl.
II. 0,2720 g gaben 0,1716 g AgCl.
III. 0,2170 g gaben 0,1326 g AgCl.
IV. 0,2850 g gaben 0,6260 g CO_2 und 0,1361 g H_2O.
V. 0,3150 g gaben 0,6900 g CO_2 und 0,1400 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{24}Cl_2N_2O_4$:			Gefunden:				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{23} = 276	59,61	Proz.	—	—	—	59,9	59,74 Proz.
H_{24} = 24	5,18	„	—	—	—	5,31	4,94 „
Cl_2 = 71	15,33	„	15,73	15,61	15,12	—	—
N_2 = 28	6,06	„	—	—	—	—	—
O_4 = 64	13,82	„	—	—	—	—	—

Indem ich mir Mitteilungen über das chemische Verhalten des Dichlorbrucins gemeinsam mit dem über das Dibrombrucin vorbehalte, möchte ich an dieser Stelle nur noch darauf hinweisen, dafs das ver-

[1] Compt. rend. 91, 990.

schiedene Verhalten des Brucins und Strychnins gegen Chlorwasser benutzt wird, um Brucin vom Strychnin zu trennen, sobald in Gemischen beider das Strychnin durch die bekannte „Strychninreaktion“ erkannt werden soll. Dies gelingt nämlich nicht bei Anwesenheit von Brucin, indem dann nicht die violette, sondern nur die rote Färbung eintritt, welche Brucin mit verschiedenen Oxydationsmitteln giebt. Unterwirft man aber das Gemisch beider Alkaloide der Behandlung mit Chlorwasser, so geht Brucin in Form des leicht löslichen Dichlorbrucins in Lösung, worauf das zurückbleibende Strychninsalz mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat die bekannte violette Färbung giebt.

3. Die Wertbestimmung der Semina Strychni und deren Präparate.

Nach Untersuchungen von B. Holst und H. Beckurts.
Mitgeteilt von H. Beckurts.

(Eingegangen den 10. II. 1890.)

Die Strychnossamen verdanken ihre Wirkung dem Gehalte an Strychnin und Brucin, welche, obschon in der Art der physiologischen Wirkung kein bedeutender Unterschied zwischen beiden besteht, im Grade der Giftigkeit sehr von einander abweichen. Nach Falk[1] wirkt das Brucinnitrat $38^1/_2$ mal schwächer als das Strychninnitrat, während andere Forscher, welche vielleicht ein Strychnin enthaltendes Brucin benutzten, die Wirkung des Brucins allerdings stärker fanden. Strychnos-Präparate, welche bei gleichem Gehalt an Gesamtalkaloid mehr Strychnin enthalten, werden daher wirksamer sein, als diejenigen, welche hauptsächlich Brucin führen.

Sowohl der Gehalt der Brechnüsse an Gesamtalkaloid, als auch das Verhältnis des Strychnins zum Brucin wird innerhalb sehr weiter Grenzen verschieden angegeben. Da bislang aber nach unvollkommenen Methoden gearbeitet ist, so erschien mir eine nach einer zuverlässigen Methode ausgeführte Untersuchung der im Handel befindlichen Strychnossamen verschiedener Provenienz auf den Gehalt an Gesamtalkaloid, wie

[1]) Vierteljahrschr. f. ger. Med. 23, 78.

auch auf das Verhältnis des vorhandenen Strychnins zu dem vorhandenen Brucin angezeigt. Namentlich für die Bestimmung des Wirkungswertes ist zunächst die Entscheidung der Frage, ob das Verhältnis des Strychnins zum Brucin ein wechselndes oder ein ziemlich konstantes ist, eine außerordentlich wichtige, denn würde sich auf Grund genügender zahlreicher Untersuchungen das Verhältnis des Strychnins zum Brucin in den Brechnüssen als ziemlich konstant erweisen, so dürfte man nach rationeller Bereitung der alkoholischen Präparate dasselbe Verhältnis auch in diesen annehmen und verlangen können. Damit wäre dann bei einer Festsetzung des Gesamtalkaloidgehaltes die gleichmäßige Wirkung der Präparate im wesentlichen geschaffen, während im anderen Falle letzteres weit schwieriger zu erreichen ist.

Zur Bestimmung der Alkaloide in den Brechnüssen zieht man nach Dragendorff[1] die geraspelten Brechnüsse, bezw. das in wenig Weingeist gelöste Extrakt oder den Verdunstungsrückstand der Tinktur mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, neutralisiert mit Magnesia, dampft ein und erschöpft den Rückstand mit 90proz. Spiritus. Nachdem der weingeistige Auszug vom Spiritus durch Destillation befreit ist, wird der wässerige Rückstand mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das beim Verdunsten des Chloroforms hinterbleibende Alkaloidgemenge wird gewogen.

Dunstan und Short[2] empfehlen, die gepulverten Strychnossamen in einem Extraktionsapparate mit einer Mischung von 75 Teilen Chloroform und 25 Teilen Alkohol zu erschöpfen, den erhaltenen Auszug mit verdünnter Schwefelsäure zu schütteln, die so gewonnene saure Lösung nach der Trennung vom Chloroform und Entfernung des Weingeistes oder den mit verdünnter Schwefelsäure aus dem Extrakt bereiteten Auszug alkalisch zu machen und mit Chloroform auszuschütteln, das Chloroform zu verdunsten und den Verdunstungsrückstand zu wägen. O. Schweifsinger[3] empfiehlt dies Verfahren für Extrakt und Tinktur in etwas veränderter Fassung, ohne aber den Fehler zu beseitigen, welcher durch die unreine Beschaffenheit des zur Wägung gelangenden Alkaloidgemenges und die Unmöglichkeit bedingt ist, einer wässerigen

[1] Chemische Wertbestimmung stark wirkender Drogen etc. St. Petersburg, 1874.

[2] The Pharm. Journ. and Transact. (3) XIII, No. 660, p. 665, und No. 694, p. 292.

[3] Archiv d. Pharm. 1885, 223, 579.

ammoniakalischen Lösung Strychnin und Brucin vollständig durch Ausschütteln mit Chloroform zu entziehen. An diesem Fehler leidet auch die erst kürzlich von L. von Itallie[1] empfohlene Methode, nach welcher man die saure wässerige Extraktlösung zur Entfernung von Schleim, Harz etc. mit Bleizuckerlösung versetzt, einen aliquoten Teil des Filtrates nach Entfernung des überschüssigen Bleies durch Schwefelsäure und abermalige Filtration mit Ammoniak alkalisch macht und mit Chloroform ausschüttelt. Auch Kremel[2] und die Pharm. brit. lassen einer alkalischen wässerigen Lösung die Alkaloide durch Chloroform entziehen.

Nach dem Muster der von A. W. Gerrard[3] bei Gelegenheit der Prüfung der Belladonna zuerst angewandten Methode der Titrierung mit Schwefelsäure versuchte Schweifsinger[4] in Anbetracht der nicht zu verkennenden Schwierigkeit, reines Alkaloid zur Wägung zu bringen, die mafsanalytische Bestimmung der Alkaloide, wobei er unter Anwendung von $^1/_{100}$-Normalsalzsäure und von Kochenille als Indikator gute Resultate erhielt. Die mafsanalytische Bestimmung der Alkaloide an Stelle der Wägung derselben hat sich durch unsere Untersuchungen und diejenigen von E. Dieterich, Traub und anderen bestätigt.

E. Dieterich[5] empfiehlt zur Beseitigung der Schwierigkeit, das Alkaloid alkalisch wässerigen Lösungen durch Äther oder Chloroform vollständig zu entziehen, das Extrakt mit gebranntem Kalk aufzuschliefsen und die Mischung von Extrakt, Wasser und Kalk in einem Extraktionsapparate auszuziehen, den ätherischen Auszug zu verdunsten, den Rückstand mit Spiritus aufzunehmen und die Lösung mit Säure zu titrieren. Dieterich hat bei Benutzung dieser Methode vorzüglich übereinstimmende Resultate erhalten.

Weniger günstig gestalteten sich die Versuche, welche wir mit der Dieterich'schen Methode erhielten. In einem Extrakt, dessen Alkaloidgehalt sich nach der von uns ermittelten Methode (s. später) zu 18 Proz. ergab, konnten wir nach dem Dieterich'schen Verfahren nur resp. 14,2, 14,02, 14,34 und 14,05 Proz. Strychnosalkaloide ermitteln.[6] Auf Grund

---

[1] Nederl. Tijdschr. v. Pharm., Chem. en Toxikol. 1889, 4.

[2] Notizen zur Prüfung der Arzneimittel, von Alois Kremel. Wien 1889, p. 80.

[3] The Pharm. Journ. and Transact. (3), No. 636, p. 190.

[4] Archiv d. Pharm. 1885, 223, 579.

[5] Pharm. Centralh. 1887, No. 3.

[6] Pharm. Centralh. 1887 259.

unserer Beobachtungen und Versuche haben wir ferner darauf aufmerksam machen müssen, dafs es nötig ist, den ätherischen Auszug vor dem Verdunsten zu filtrieren,[1] denn wir konnten trotz sorgfältigster Anfertigung der für das Extraktionsgemisch bestimmten Patronen und Verschliefsen der Öffnungen mit einem dichten Wattepfropfen[2] nicht vermeiden, dafs Spuren von Kalk in den ätherischen Auszug gelangten, welche späterhin imstande sind, ziemlich gewichtig in Rechnung zu gehen, denn man bedenke, dafs 28 Teile CaO imstande sind, 364 Teile Strychnosalkaloide (gleiche Teile Brucin und Strychnin) bei der Sättigung mit einer Säure zu vertreten.

Infolge freundschaftlicher Übereinkunft mit Herrn Dieterich haben wir uns bemüht, die Ursache für die Verschiedenheit der Resultate zu ergründen. Während Dieterich[3] bereits eine Erklärung für den Umstand, dafs Kalk stets mit in den Ätherauszug übergeht, gegeben hat, geben unsere Versuche darüber Aufschlufs, unter welchen Bedingungen Strychnin und Brucin in der Mischung mit Kalk bei der Extraktion Zersetzungen erleiden.

Versuche.

I. Im Extraktionsapparate von Soxhlet mit Äther (mit 18 Proz. Alkaloidgehalt).

a) Je 1 g *Extract. Strychni* wurde mit 0,2 g *Calcaria caust. e. marm.* fein verrieben, 3 g *Aqua destillata* zugesetzt und 10 g *Calc. caust.* gut untergemischt. Die Mischung wurde sogleich mit Äther extrahiert, der Auszug in ein Kölbchen durch wiederholte Filtration von Kalk befreit, der Äther abdestilliert, der Rückstand mit einem Überschufs $^1/_{10}$-Normalsalzsäure aufgenommen und der Überschufs an Säure mit $^1/_{100}$-Normalnatron zurücktitriert. Es wurden in 4 Versuchen gefunden:

$$14{,}0,\ 14{,}0,\ 14{,}2,\ 14{,}4 \text{ Proz. } \frac{\text{Stychnin}}{\text{Brucin.}}$$

II. Im Extraktionsapparate von Soxhlet mit Chloroform.

b) 1 g *Extract. Strychni* wurde wie bei a mit Kalk gemischt und die Mischung mit Chloroform extrahiert. Der nach dem Abdestillieren des Chloroforms von dem filtrierten Auszuge bleibende Rückstand wurde mit 15 ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäure aufgenommen und der Überschufs an Säure mit $^1/_{100}$-Normalnatron zurücktitriert. Dazu waren 107 ccm er-

---

[1] Vergl. auch G. M. Kyritz u. M. C. Traub in „Fortschritt“ 1888, No. 14.

[2] Vergl. Helfenb. Annalen 1888, 16.

[3] Ibidem 1888, 85.

forderlich. Zur Sättigung des Alkaloids wurden also 33 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure verbraucht, entsprechend 0,12012 g $\frac{\text{Strychnin}}{\text{Brucin}}$ = 12,01 Proz.

c) Aus 1 g *Extract. Strychni*, welches in der gleichen Weise, nur mit dem Unterschiede behandelt wurde, dafs das Gemisch desselben mit Kalk und Wasser 24 Stunden nach geschehener Mischung extrahiert ward, wurden nur 0,06916 $\frac{\text{Strychnin}}{\text{Brucin}}$ = 6,9 Proz.

d) Als die Mischung von 1 g Extrakt mit Kalk fünf Tage stehen blieb, bevor mit Chloroform extrahiert ward, wurden zur Sättigung der isolierten Alkaloide 11,7 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure verbraucht. Diese entsprechen 0,042588 $\frac{\text{Strychnin}}{\text{Brucin}}$ = 4,26 Proz.

e) Je 0,2 g reines Strychnin wurde wie Extr. Strychni bei b) behandelt. Zur Neutralisation des Rückstandes vom Chloroformauszuge waren 53 bezw. 56 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure erforderlich. Diese entsprechen 0,17702 bezw. 0,18704 g Strychnin. Verlust = 11,5 und 6,5 Proz.[1]

f) Je 0,1 und 0,2 g wasserfreies Brucin wurden in der gleichen Weise behandelt. Es wurde wiedererhalten 0,095348 bezw. 0,037 g Brucin. Verlust = 52,5 und 63 Proz.[1]

g) Ein Gemisch von 0,1 g wasserfreiem Brucin und 0,1 g Strychnin wurde in der beschriebenen Weise mit Kalk gemischt und die Mischung mit Chloroform ausgezogen. Zur Sättigung des Chloroformrückstandes wurden 34 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure verbraucht. Um nun festzustellen, wieviel Strychnin und wieviel Brucin in dem wiedererhaltenen Alkaloid vorhanden war, wurde die salzsaure Lösung der Alkaloide nach dem von uns ausgearbeiteten, später zur Erörterung gelangenden Verfahren mit Ferrocyankaliumlösung (9,1 ccm = 1,0 g Strychnin) titriert. Es wurden verbraucht 7,1 ccm = 0,078 g Strychnin. Verlust = 22 Proz. 0,078 g Strychnin verbrauchen 23,3 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure. Mithin bleiben (34—23,3) 10,7 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure für das Brucin übrig. Diese entsprechen 0,042158 g Brucin. Verlust = 58 Proz.[1]

III. Im Extraktionsapparat von Barthel[2] mit Äther oder Chloroform.

h) Zur Bindung der Alkaloide, welche aus 1 g Extrakt mit Äther isoliert wurden, wurden verbraucht 49,5, 50 bezw. 51 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure, woraus sich ein Gehalt von 18,0, 18,2 und 18,5 Proz. $\frac{\text{Strychnin}}{\text{Brucin}}$ berechnet.

---

[1] Der in den Versuchen e, f und g von den Alkaloiden befreite Kalk war stets gelb oder rosa gefärbt, wodurch sich schon äufserlich die teilweise Zersetzung der Alkaloide zu erkennen gab.

[2] Helfenb. Annalen 1888, 32; Pharm. Centralh. 1886, 273.

i) Zur Bindung der Alkaloide, welche aus 1 g Extrakt mit Chloroform isoliert wurden, wurden verbraucht 35 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure, woraus sich ein Gehalt von 12,74 Proz. $\frac{\text{Strychnin}}{\text{Brucin}}$ berechnet.

k) Je 10 g gepulverte Strychnossamen[1] wurden mit 10 g Calc. caust. e. marmor. gemischt und die Mischung mit Äther extrahiert. Zur Bindung der isolierten Alkaloide wurden 65 und 66 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure verbraucht, woraus sich ein Gehalt von 2,36 und 2,4 Proz. $\frac{\text{Strychnin}}{\text{Brucin}}$ berechnet.

Auf Grund dieser Versuche ergiebt sich das folgende:

Die Dieterich'sche Methode giebt bei der Wertbestimmung der Semina Strychni und deren Präparate befriedigende Resultate, wenn mit einem Extraktionsapparate von Barthel unter sorgfältigstem Wattenverschlufs[2] (2 cm hohes Wattepfröpfchen) und Anwendung von Äther gearbeitet und das Gemisch der alkaloidhaltigen Substanz mit Kalk sofort extrahiert wird.

Bei längerer Berührung[3] der Alkaloide mit dem Kalk findet teilweise Zersetzung der Alkaloide statt. Diese tritt ebenfalls ein, wenn die Extraktion im Barthel'schen Apparate mit Chloroform oder in dem Apparat von Soxhlet mit Äther oder Chloroform ausgeführt wird, und zwar infolge der hierbei herrschenden höheren Temperatur.

Fast zu gleicher Zeit mit dem Bekanntwerden der Dieterich'schen Arbeit haben wir vorläufige Mitteilungen über eine mafsanalytische Methode gemacht, welche gestattet, in bequemer Weise und mit den einfachsten Hilfsmitteln den Alkaloidgehalt in Extractum und Tinktura Strychni festzustellen. Bei Aufstellung der Methode wurde von den folgenden Erwägungen ausgegangen: Ein jedes mafsanalytische Verfahren erfordert die Herstellung einer Flüssigkeit, welche sicher die ganze Menge des in dem Extrakt vorhandenen Alkaloids und dabei nur soviel von dem Farbstoff desselben enthält, dafs es möglich ist, bei der Titration desselben den Farbenumschlag des Indikators genau zu erkennen. Die Herstellung einer solchen Flüssigkeit gelingt nun in der Weise leicht, dafs man zunächst eine Lösung des Extraktes oder des Verdunstungs-

[1] Mit 2,4 Proz. Alkaloidgehalt.

[2] Trotz desselben hat man stets sorgfältig auf die Gegenwart von Kalk im Ätherauszuge Acht zu geben.

[3] Vergl. C. Schnabel, Pharm. Centralh. 1887 No. 11, und A. Kremel, Pharm. Post 1887, No. 14.

rückstandes der Tinktur in Spiritus und wässerigem Ammoniak herstellt, diese mit Chloroform ausschüttelt und den nach Abdestillieren des Chloroforms bleibenden Rückstand nach Verjagung des Ammoniaks direkt mit einem Überschufs von $^1/_{10}$-Normalsalzsäure in der Wärme des Wasserbades aufnimmt; dabei bleibt fast die gesamte Menge des von dem Chloroform aufgenommenen Farbstoffs in dem braunen, harzigen Rückstande, und es resultiert eine schwach gelblich gefärbte, salzsaure Alkaloidlösung, in welcher sich der Säureüberschufs leicht unter Anwendung von Kochenille als Indikator durch $^1/_{100}$-Normalnatron zurücktitrieren läfst. Während rein wässerige ammoniakalische Auszüge des Extraktes beim Schütteln mit Chloroform leicht emulgieren, findet Emulsionsbildung beim Schütteln einer Lösung des Extraktes in einer Mischung gleicher Volumina Spiritus und Salmiakgeist nicht statt, vielmehr tritt stets sehr rasch Trennung in zwei Flüssigkeitsschichten ein, von denen die untere etwa $^6/_{10}$, die obere $^4/_{10}$ des zugefügten Alkohols enthält. Der Zusatz von Alkohol hat aber noch einen zweiten grofsen Vorteil, da man durch Chloroform einer schwach spirituösen Lösung alles Alkaloid entziehen kann, was bei rein wässerigen Lösungen nicht möglich ist.

In drei Versuchen wurden je 10 ccm einer weingeistigen Lösung, welche 0,98644 Proz. wasserfreie Strychnosalkaloide (gleiche Teile Strychnin und Brucin) enthielt, mit je 10 ccm wässerigen Ammoniaks gemischt und mit je 20, 10 und 10 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Der Rückstand der vereinigten Chloroformausschüttelungen wurde nach dem vollständigen Verjagen des Ammoniaks in Spiritus gelöst und mit $^1/_{100}$-Normalsalzsäure titriert. Es wurden 26,9, 27 und 27 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure verbraucht, entsprechend 0,0979, 0,09828 und 0,09828 g, statt 0,098644, welche die Lösung enthielt. Der Verlust betrug etwa 0,6 Proz.; bei einem circa 20 Proz. Alkaloid enthaltenden Extrakte würde darnach eine wirkliche, von dem Prozentgehalt um 0,12 Proz. differierende Menge Alkaloid gefunden werden, ein Verlust, der ohne Belang ist.

Durch den Zusatz des Alkohols ist also ohne Zweifel das Problem einer vollständigen Erschöpfung wässeriger Alkaloidlösungen durch Ausschütteln gelöst.

Die Verwendung des Chloroforms hat vor der des Äthers den grofsen Vorzug, dafs es ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für die Strychnosalkaloide ist, welche von Äther nur schwer gelöst werden. Die Befürchtungen von Dieterich, denen zufolge der beim Verdunsten des

Chloroforms entstehende Chloroformdampf durch die in der Nähe befindlichen Flammen die bekannte Zersetzung unter Abspaltung von Salzsäure erfährt, wodurch ein Teil des Alkaloids der Chloroformlösung in das Hydrochlorat übergeführt, demgemäfs der späteren Einwirkung der Säure bei der Titration entzogen wird, können kaum von Belang sein, da beim Eindunsten des Chloroforms auf dem Wasserbade diese Zersetzung auf die Alkaloide ohne Einflufs und es zweckmäfsig ist, die Chloroformlösung nicht frei zu verdunsten, sondern behufs Wiedergewinnung des Chloroforms zu destillieren.

Auf Grund dieser Verhältnisse ist von uns eine Methode zur Alkaloidbestimmung in den Strychnossamen, in dem Strychnosextrakt und in der Strychnostinktur ausgearbeitet worden, welches sich durch grofse Zuverlässigkeit auszeichnet und den Vorteil bietet, in verhältnismäfsig kurzer Zeit ausgeführt werden zu können und dabei nur Hilfsmittel erfordert, welche in jeder Apotheke vorhanden sein dürften.[1]

I.

Strychnossamen.

10 g gepulverte Strychnossamen werden in einem Extraktionsapparate mit einem Gemische von 75 Teilen Chloroform und 25 Teilen ammoniakhaltigem Spiritus ausgezogen. Von dem Auszuge wird das Chloroform abdestilliert und der Rückstand nach Verjagung des Spiritus mit einer Mischung von 5 ccm Wasser, 5 ccm 10 proz. Ammoniak und 5 ccm Alkohol aufgenommen, und die Lösung in einem kleinen Scheidetrichter dreimal mit 20, 10 und 10 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Von den Chloroformauszügen wird das Chloroform abdestilliert, der Rückstand im Kölbchen bis zur Verjagung des Ammoniaks auf dem Wasserbade erwärmt, mit 15 ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäure aufgenommen, 5 Minuten auf dem Wasserbade digeriert, filtriert, mit heifsem Wasser nachgewaschen, bis das Waschwasser keine saure Reaktion mehr zeigt und mit $^1/_{100}$-Normalnatron der Überschufs an Säure unter Anwendung von Kochenille als Indikator zurücktitriert. Durch Subtraktion der verbrauchten Kubikcentimeter $^1/_{100}$-Normalnatronlösung von 150 erfährt man die Anzahl Kubikcentimeter $^1/_{100}$-Normalsalzsäure, welche zur

---

[1] Vergl. auch M. C. Traub und G. M. Pyritz. (Der Fortschritt, 1888, S. 214.)

Bindung der in 10 g des Samens enthaltenen Alkaloide erforderlich gewesen sind. 1 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure entspricht 0,00364 g Alkaloid bei der Annahme, dafs Strychnin und Brucin zu gleichen Mengen vorhanden sind.

10 g gepulverte Brechnüsse	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
verbrauchten ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäure	5,98	5,98	6,3	6,25	6,4	6,5	6,2	6.2	6,44	6,15
enthielten Gesamtalkaloide	0,2176	0,2176	0,2293	0,2275	0,2329	0,2384	0,2256	0,2256	0.2344	0.2238

Bei den abweichenden Angaben über den Gehalt der Semina Strychni an Gesamtalkaloid[1] schien es angezeigt, verschiedene Handelssorten nach diesem sehr leicht ausführbaren und, wie die vorstehend aufgeführten Versuche zeigen, gut übereinstimmende Resultate liefernden Verfahren zu untersuchen. Die hiesige Firma D. Buschmann hat die grofse Freundlichkeit gehabt, mir aus zuverlässigen Quellen Brechnüsse aus Bombay, Malabar, Cochin, Madras und Kalkutta zu diesem Zwecke zu besorgen. Die angegebene Provenienz der erhaltenen Ware zu kontrolliren, war mir leider nicht möglich, da alle gelegentlich mitgeteilten Unterschiede[2] zwischen den verschiedenen Handelssorten nur auf schwachen Füfsen stehen und eigentlich anzunehmen ist, dafs es sichere diagnostische Merkmale der einzelnen Brechnüsse nicht gibt. Strychnos nux vomica kommt in den Wäldern von ganz Indien vor; warum sollen die Samen, welche nach Cochin kommen, anders aussehen, als die nach Bombay oder Madras gesandten?

[1] Dunstan und Short geben die folgenden Zahlen an: 1. Ceylonbrechnüsse 4,47 bis 5,34, 2. Bombaybrechnüsse 3,46 bis 3,9, 3. Cochinbrechnüsse 3,04 bis 3,6, 4. Madrasbrechnüsse 2,74 bis 3,15. Dragendorf gibt den Durchnittsgehalt zu 2,35, Hager zu 1 Proz. an. Kremel fand 2,34 Proz.

[2] Nach Dunstan und Short (Pharm. Journ. and Transact. [3] 1883, 1053) soll die seidenartige Beschaffenheit der Oberfläche bei den Bombaybrechnüssen aufserordentlich stark, bei den Madrasbrechnüssen sehr wenig ausgesprochen und nach E. Schaer (Archiv d. Pharm. 1885, 787) die gewöhnlich als Raphe bezeichnete Leiste bei den aus Bombay bezogenen Brechnüssen nicht vorhanden sein. Die kleinen, zahlreich an grofsen Früchten vereinigten Samen sind nach Dunstan und Short weniger alkaloidhaltig, als die gröfseren, welche nur zu wenigen und kleineren Früchten vereinigt sind.

(Fortsetzung im Heft VIII.)

Anzeigen.

Die Zeile werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Warmbrunn, Quilitz & Co.

40. Rosenthalerstrasse 40.
BERLIN, C. [2]
Neu!

Geaichte vorschriftsmässige Gefässe für steuerfreien Sprit.

Bach & Riedel,

BERLIN S., Alexandrinenstr. 57.

Emailleschmelzerei u. Schriftmalerei.

FABRIK und LAGER

pharmaceut., chemischer, physikalischer Apparate, Geräthschaften u. Gefässe.

Vollständige Einrichtungen für Apotheken u. Laboratorien.

Ergänzung einzelner Standgefässe nach Muster. [3a]

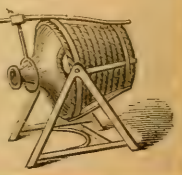
Medicinglas in sauberer Arbeit.

Reelle Bedienung. — Solide Preise.

Extr. Filicis Ph. G. II.
Frisch bereitet.
Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a/Harz. [5]

[4] **Einwickelpapiere,**
eleg. Farben, 5 Ko. frei ℳ 5.
Oberwesel a. Rh. **Fr. Reusch.**
Rhein- und Moselweine,
eigenes Wachstum.

Ballon-Ausguss-Apparate
tragbar, fahrbar, sowie in jeder Lage selbstthätig haltend



Ballon- u. Fasskarren
empfiehlt
Albert Wagner
vorm. R. Drescher
CHEMNITZ i. S

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämtlicher Gefäfse u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

Atelier für Emaille-Schriftmalerei
auf Glas- und Porzellangefäfse. [1]

Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franko.

Abonnements-Einladung.

Mit Ende d. M. läuft das **Abonnement** auf die

Apotheker-Zeitung

Organ des Deutschen Apotheker-Vereins

mit der Beilage

Repertorium der Pharmacie

(Post-Zeitungs-Preisliste No. 584)

ab. — Wir bitten zur Vermeidung von **Störungen** in der Versendung der Zeitung um rechtzeitige **Erneuerung** des **Abonnements** und bemerken, dafs die **„Apotheker-Zeitung“**, welche wöchentlich zweimal erscheint,

halbjährlich zum Preise von 1 Mark

ausschliefslich Bestellgeld von allen Postanstalten zu beziehen ist. Der Abonnementsbetrag wird den **Mitgliedern des Deutschen Apotheker-Vereins** bei der Zahlung des Jahresbeitrages in Anrechnung gebracht; sonach erhalten die **Mitglieder** die **Vereins-Zeitung kostenlos.**

Probenummern gratis und franco.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. Greiss in Berlin.

Band 228, Heft 8.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1890.

Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. L. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

Ausgegeben den 14. Juli.

INHALT.

H. Beckurts, Die Wertbestimmung der Semina und deren Präparate (Schlufs) 325

H. Beckurts, Über einige Verbindungen der Alkaloide mit Ferrocyanwasserstoffsäure 347

(Mitteilungen aus dem chemisch-pharmaceutischen Laboratorium der Herzogl. technischen Hochschule in Braunschweig.)

Dr. E. Pieszczek, Chemische Untersuchung der Rinde von *Nerium Oleander L.* 352

(Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Königsberg.)

G. M. Kyritz, Über Säurederivate des Ortho-Amido-Chinolins 362

Dr. Theodor Kliche, Über angebliche Oxysulfurete des Kupfers 374

(Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.)

C. Hartwich, Über den Orlean 415

Eingegangene Beiträge.

A. Jassoy, Über Ostruthin.

A. Jassoy, Über Peucedanin.

Robert Otto und **Wilhelm Otto,** Bildung von Estern und Anhydriden mittels Chlorkohlensäureester.

Robert Otto und **Dietrich Drewes,** Ein Doppelsalz aus Chlormagnesium und Chlorblei.

(Geschlossen den 7. VII. 1890.)

Untersuchungsresultate.

Brechnt.	Bombay 1	Bombay 2	Malabar	Cochin 1	Cochin 2	Cochin 3	Madras 1	Madras 2	Calcutta
verbrauchten $^1/_{10}$-Normalsalz	6,96	6,4	7,2	6,91	6,61	7,73	9,38	4,2	6,6
enthielten Gesamt-Alkaloid	0,23334	0,23	0,26208	0,25152	0,2406	0,2813	0,3417	1,5288	2,4024

Der Dieterich'schen Methode zur Alkaloidbestimmung ist von Cordes[1] der Vorwurf gemacht worden, dafs der Ölgehalt der Extrakte insofern eine Fehlerquelle für dieselbe sei, als das Öl sich mit Kalk zu Seifen vereinigt, welche in Äther eingehen und bei der Titration mit Säuren zerlegt werden unter Freiwerden von Ölsäure, welche, da unlöslich, auch ohne Einwirkung auf den Indikator ist. Da die Möglichkeit der Bildung von Ammoniakseifen bei unserem Verfahren nicht ausgeschlossen ist, so wurden zur Prüfung der Richtigkeit der Cordes'schen Annahme mehrere Alkaloidbestimmungen in dem zuvor mit Benzin entfetteten Samenpulver ausgeführt.[2] Auf ölhaltigen Samen berechnet wurden gefunden:

2,26 Proz., 2,3 Proz., 2,366 Proz., 2,46 Proz.

Im nicht zuvor entölten Samen wurden 2,32 Proz. gefunden. Die Befürchtung von Cordes ist mithin für unser Verfahren, auch wohl für das Dieterich'sche ohne Belang.

II. Extractum und Tinctura Strychni.

An der von mir auf der Naturforscherversammlung in Wiesbaden seiner Zeit mitgeteilten Vorschrift zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes im *Extractum Strychni* habe ich, nachdem inzwischen mehr als 100 Bestimmungen nach derselben im hiesigen Laboratorium ausgeführt sind, keine Anderungen vorzunehmen brauchen.

„2 g des fein zerriebenen Extraktes werden in einem Scheidetrichter mit 10 ccm eines mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten *Liq. Ammon. caust.* und 10 ccm Spiritus so lange geschüttelt, bis völlige

[1] Dissert. Dorpat 1888.

[2] Ich fand 3,75 Proz., Cordes fand 4,2 Proz., F. A. Flückiger 3,1 bis 4,1 Proz. Fett.

Lösung eingetreten ist, sodann 20 ccm Chloroform hinzugefügt, mehrmals durchgeschüttelt, und nach einer halben Stunde die untenstehende klare Chloroformschicht abgelassen. Die Ausschüttelung der im Scheidetrichter verbleibenden Flüssigkeit wird mit je 10 ccm Chloroform zweimal wiederholt. Der Destillationsrückstand der vereinigten Chloroformauszüge wird im Kölbchen zunächst bis zur Verjagung des Ammoniaks und darauf einige Minuten mit 15 ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, die Lösung filtriert und der gelbbraune, harzige Rückstand so lange mit heifsem Wasser nachgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagiert und der Säureüberschufs mit $^1/_{100}$-Normalalkali unter Anwendung von Kochenille als Indikator zurücktitriert. Durch Subtraktion der hierzu verbrauchten ccm $^1/_{100}$-Normalalkalilösung von 150 erfährt man die Anzahl Kubikcentimeter $^1/_{100}$-Normalsalzsäure, welche zur Sättigung der in 2 g des Extraktes enthaltenen Alkaloide verbraucht sind, und durch Multiplikation derselben mit 0,00364 die Menge der Alkaloide, welche, wiederum mit 50 multipliziert, den Prozentgehalt an Alkaloid ergeben, wenn man Brucin und Strychnin als zu gleichen Teilen vorhanden annimmt.

In einem nach der Vorschrift der *Pharmacopoea Germ. II* selbst bereiteten Extrakt wurde z. B. der folgende Prozentgehalt an Alkaloiden gefunden:

18,2; 18,02; 17,95; 18,02; 17,97; 18,07.

Für die Bestimmung der Alkaloide in *Tinctura Strychni* verwendet man unter entsprechender Rechnungsabänderung am besten den Verdampfungsrückstand von 50 g der Tinktur, welcher wie das Extrakt behandelt wird.

Mit der Ermittelung dieser zuverlässigen Methode zur Bestimmung des Gesamtalkaloidgehaltes, welche die Anwesenheit gleicher Mengen von Strychnin und Brucin voraussetzt, war aber die Arbeit erst halb gethan. Es kam nun noch darauf an, einen Weg zu finden, welcher auch die Einzelbestimmung dieser Basen möglich macht.

Nach Dragendorff wird das bei der Verdunstung der Chloroformausschüttelungen (s. p. 331) hinterbleibende Alkaloidgemenge nach geschehener Wägung in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und nach Verdunsten des Säureüberschusses mit Kaliumquecksilberjodid (Mayer's Reagens)[1] titriert. Den Titer dieser Lösung stellt Dragendorff zu

[1] Chem. News 1863, 159 und Zeitschr. f. anal. Chemie 1863, 2, 225.

1 ccm = 0,0167 g Strychnin und 0,0197 g Brucin fest. Aus dem Gewichte der Gesamtalkaloide (m) und der Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter des Reagens (c) werden sodann die Mengen der einzelnen Alkaloide nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Strychnin: } x = 5{,}566\,[(0{,}0197 \cdot c) - m]$$
$$\text{Brucin: } y = 6{,}566\,[m - (0{,}0167 \cdot c)].$$

Nach einer zweiten Methode desselben Autors wägt man nicht die freien Alkaloide, sondern deren Hydrochloride (m) und berechnet nach der folgenden Gleichung:

$$\text{Strychninhydrochlorid: } x = 6{,}1733\,[(0{,}02152 \cdot c) - m]$$
$$\text{Brucinhydrochlorid: } y = 7{,}1733\,[m - (0{,}01852 \cdot c)].$$

Diese Methode zur Bestimmung des Strychnins und Brucins, welche noch neuerdings von Richard Cordes[1] in Ermangelung besserer Methoden benutzt worden ist, erscheint für die Einzelbestimmungen von Strychnin und Brucin wenig zuverlässig. Wie sehr die Resultate der Rechnungen von der Wirklichkeit abweichen, wenn durch eine nur äufserst geringe Verunreinigung — und dieselbe dürfte wohl stets vorhanden sein — die Menge des Gesamtalkaloids nur ein wenig höher gefunden wird, als sie in Wirklichkeit vorhanden war, zeigt folgendes einfache Beispiel. Nehmen wir an, dafs das Gemisch der Alkaloide aus 0,167 g Strychnin und 0,197 g Brucin besteht, so ist m = 0,364 und c = 20 ccm, woraus sich nach der Gleichung die Menge des Strychnins zu 0,16698 und die des Brucins zu 0,197 richtig berechnen läfst. Es waren also vorhanden 46 Proz. Strychnin und 54 Proz. Brucin. Nehmen wir nun aber an, dafs die Alkoloide nur sehr wenig verunreinigt erhalten und gewogen wurden, nämlich dafs diese Verunreinigung z. B. 0,006 betragen hätte, dann wäre m = 0,37 und die Menge des Strychnins nach der Gleichung 0,1336, die des Brucins 0,2364, woraus sich ein Gemisch von 36 Proz. Strychnin und 64 Proz. Brucin berechnet. Dieselben Bedenken müssen gegen die von Schweissinger[2] vorgeschlagene indirekte Methode der Einzelbestimmung von Strychnin und Brucin, nach welcher man zuerst das trockene Alkaloidgemisch wägt, darauf mit $^1/_{100}$-Salzsäure titriert und

[1] l. c.

[2] Arch. d. Pharm. 1885, 579.

dann aus der Menge der verbrauchten Kubikcentimenter den Gehalt an Strychnin und Brucin berechnet, erhoben werden.

Es liegt dies eben in dem Charakter der indirekten Bestimmung, welche deshalb trotz aller Vorzüge ihrer Einfachheit nur da mit Vorteil angewandt werden kann, wo man es mit wirklich reinen Alkaloidgemischen zu thun hat.

Ein von Dunstan und Short[1] angegebenes direktes Verfahren gründet sich auf die Unlöslichkeit des Strychninferrocyanats und die leichte Löslichkeit der Ferrocyanverbindung des Brucins. O. Schweifsinger[2] konnte nach diesem Verfahren keine genauen Resultate erhalten. Dies hat nach unseren Erfahrungen seinen Grund darin, dafs das Brucinferrocyanat sich allmählich aus sauren Flüssigkeiten auch abscheidet, und zwar bald nach der Abscheidung des Ferrocyanstrychnins, und zwar um so mehr, je konzentrierter die Lösung ist und je längere Zeit mit dem Abfiltrieren des Ferrocyanstrychnins gewartet wird, und dafs das sich bildende Ferrocyanstrychnin ein der Veränderung ausgesetzter Körper ist.

Dagegen ist uns, wie schon früher[3] mitgeteilt, die Trennung eines reinen Alkaloidgemisches mittels einer volumetrischen Ferrocyanmethode vollständig geglückt. Versetzt man nämlich eine stark salzsaure, nicht zu verdünnte (etwa 0,5 bis 1proz.) Lösung beider Alkaloide so lange mit einer Lösung von Ferrocyankalium, bis eine filtrierte Probe der Flüssigkeit, auf mit verdünntem Eisenchlorid getränktes Papier gebracht, Blaufärbung hervorruft, so ist das gesamte Strychnin als saures Ferrocyanstrychnin abgeschieden, während sich Brucin vollständig in Lösung befindet. Hat man nun eine Lösung von bekanntem Gehalt an Ferrocyankalium, so kann aus dem verbrauchten Volum derselben die Menge des vorhandenen Strychnins berechnet werden. Da die Empfindlichkeit der zwischen Eisenchlorid und Ferrocyankalium stattfindenden Reaktion begrenzt ist, so wird sich ein Überschufs an Ferrocyankalium durch Bläuung des Eisenchloridpapiers erst dann nachweisen lassen, wenn die Verdünnung, welche dasselbe in der zu titrierenden Flüssigkeit erfährt, nicht aufserhalb der Grenzen der Empfindlichkeit jener Reaktion liegt. Bei Benutzung kleiner Mengen Flüssigkeit wird sich beispielsweise schon ein Mehrverbrauch von $^1/_{10}$ ccm Ferrocyankaliumlösung (10 : 1000) leicht

[1] The Pharm. Journ. and Transact. (3) No. 694, 290.
[2] Arch. d. Pharm. 1885, 609.
[3] Pharm. Centralh. 1887, No. 10.

zu erkennen geben, während in verdünnten Lösungen ein gewisser Überschufs derselben erforderlich ist, dessen Gröfse dadurch leicht erkannt wird, dafs man zu einem der zu titrierenden Flüssigkeit gleichen Volum salzsäurehaltigem Wasser soviel der volumetrischen Ferrocyankaliumlösung fügt, bis ein Tropfen der Mischung Eisenchloridpapier blau färbt. Die hierzu verbrauchte Menge ist von dem zur Ausfällung des Strychnins erforderlichen abzuziehen. Stellt man die Kaliumferrocyanatlösung direkt mit einer salzsauren Lösung von Strychnin ein, so erweist sich die letztbeschriebene Korrektion unnötig. Nach den letzten Zusätzen von Ferrocyankalium mufs man stets einige Zeit warten, bevor man die Flüssigkeit auf das Eisenchloridpapier bringt, und schliefslich, nachdem die Endreaktion eingetreten ist, die Richtigkeit derselben nach wenigen Minuten kontrollieren.

Nachdem erwiesen war, dafs sich der Einzelgehalt an Strychnin und Brucin in einer reinen Lösung beider Alkaloide in dieser Weise sehr gut bestimmen liefs, wurde versucht, dieses auch in der wieder salzsauer gemachten Flüssigkeit, welche uns die Gesamtalkaloidbestimmung nach Rücktitration mit Alkali lieferte, zu ermöglichen. Leider stellte es sich aber heraus, dafs beim Versetzen jener verhältnismäfsig unreinen Alkaloidlösung mit Ferrocyankalium die Bildung und Abscheidung des sauren Strychninferrocyanats nur so langsam von statten ging, dafs es nicht möglich war, mit Bestimmtheit über das Ende der Reaktion zu entscheiden.[1] Die die Ausfällung des Strychnins erschwerenden, ihrer Natur nach uns unbekannten Stoffe wurden in der folgenden Weise entfernt: Die salzsaure, von der Bestimmung des Gesamtalkaloids zurückgebliebene Flüssigkeit wird mit Ammoniak zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Weingeist in der Wärme aufgenommen, das Filtrat des alkoholischen Auszuges wiederum zur Trockne verdampft, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, die mit einem Drittel Alkohol versetzte Lösung mit Ammoniak übersättigt und dreimal mit resp. 20, 10 und 10 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Der Rückstand der Chloroformausschüttelungen wird mit $^1/_{10}$-Normalsalzsäure aufgenommen und der Überschufs an Säure mit $^1/_{100}$-Normalsalzsäure zurücktitriert und daraus die Menge der für das $\frac{\text{Strychnin}}{\text{Brucin}}$ verbrauchten Kubikcentimeter $^1/_{10}$-

[1] Daraus erklärt sich der Befund Kremel's, welcher nach der Ferrocyankaliummethode 7,31 Proz. Strychnin und 14,28 Proz. Brucin in einem von ihm untersuchten Extr. Strychni fand.

Normalsalzsäure berechnet. Nunmehr bestimmt man in der so erhaltenen, verhältnismäfsig reinen Alkaloidsalzlösung, nachdem man mit Salzsäure wieder sauer gemacht hat, den Gehalt an Strychnin mafsanalytisch mit Ferrocyankalium und berechnet dann die dieser Menge entsprechende Anzahl Kubikcentimeter $^1/_{100}$-Normalsalzsäure, welche, von der für das Gesamtalkaloid verbrauchten abgezogen, die von Brucin gesättigte ergiebt und mit 0,0034 multipliziert die Menge des vorhandenen Brucins darstellt.

Bei der Ausführung dieser Arbeit hat man zu bedenken, dafs, nachdem einmal mit Hilfe einiger einfacher Operationen die für das Gesamtalkaloid verbrauchte Menge $^1/_{100}$-Normalsalzsäure festgestellt ist, es nicht mehr erforderlich ist, absolut quantitativ zu arbeiten, es vielmehr dann nur noch darauf ankommt, das Verhältnis von Strychnin und Brucin nicht mehr zu ändern, denn dieses zu bestimmen, ist ja die ausschliefsliche Aufgabe der weiteren Operationen.

Die Gleichmäfsigkeit der Resultate in den folgenden Versuchen läfst das besprochene Verfahren als brauchbar erscheinen. Die ersten vier Versuche wurden mit der aus ein und demselben Extrakt (I) isolierten Alkaloidlösung ausgeführt und zwar mit aliquoten Teilen derselben; in den übrigen Extrakten (III bis V) wurden nur je zwei Bestimmungen ausgeführt.

1. Das nach dem geschilderten Verfahren gereinigte Alkaloid verbrauchte zur Sättigung 29,7 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure und nach dem Eindampfen auf 25 ccm und nach Zusatz von Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion 4,66 ccm Ferrocyankaliumlösung (9,2 ccm = 0,1 Strychnin) = 0,051 Strychnin.

Diese Menge Strychnin entspricht 15,3 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure; mithin verbleiben für Brucin 14,4 ccm = 0,056736 Brucin.

Das Alkaloidgemisch bestand also aus 0,051 Strychnin und 0,0567 Brucin = 48 Proz. Strychnin und 52 Proz. Brucin.

2. Das gereinigte Alkaloid verbrauchte 57,8 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure. Für das Strychnin wurden verbraucht 9,3 ccm Kaliumferrocyanatlösung = 0,101 Strychnin, entsprechend 30,2 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure. Mithin bleiben für das Brucin übrig 27,6 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure = 0,1087 Brucin.

48,1 Proz. Strychnin und 51,9 Proz. Brucin.

3. Das gereinigte Alkaloid verbrauchte 63,6 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure. Für das Strychnin wurden verbraucht 10,86 ccm Kaliumferrocyanatlösung = 0,113125 Strychnin, entsprechend 33,9 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure. Es

bleiben also für das Brucin 29,7 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure übrig = 0,117018 Brucin.

49,1 Proz. Strychnin und 50,9 Proz. Brucin.

4. Das gereinigte Alkaloid verbrauchte 58,6 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure. Für das Strychnin wurden verbraucht 11 ccm Kaliumferrocyanatlösung (10,5 ccm = 0,1 Strychnin) = 0,10476 Strychnin, entsprechend 31,3 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure. Es bleiben also für das Brucin übrig 27,3 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure = 0,10756 Brucin.

49 Proz. Strychnin und 51 Proz. Brucin.

5. Das gereinigte Alkaloid eines anderen Extraktes (II) verbrauchte 25,5 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure. Für das Strychnin waren 5,25 ccm Kaliumferrocyanat (10,7 ccm = 0,1 Strychnin) erforderlich, = 0,04907 Strychnin, entsprechend 14,7 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure. Es blieben also für das Brucin übrig 10,8 ccm = 0,042552 g Brucin.

53,6 Proz. Strychnin und 46,4 Proz. Brucin.

6. Die aus einem anderen Teile des Auszuges aus demselben Extrakt (II) isolierten gereinigten Alkaloide verbrauchten 26 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure. Für das Strychnin waren 5,4 ccm Kaliumferrocyanat erforderlich = 0,05047 Strychnin, entsprechend 15,1 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure. Es bleiben also für das Brucin übrig 10,9 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure = 0,04295 Brucin.

54 Proz. Strychnin und 46 Proz. Brucin.

7. Das gereinigte Alkaloid eines dritten Extraktes (III) verbrauchte in zwei Versuchen 37,2 und 37 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure. Für das Strychnin waren erforderlich 6,2 und 6,1 ccm Kaliumferrocyanatlösung = 0,058 und 0,057 Strychnin, entsprechend 17,4 und 17,1 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure. Es bleiben also für das Brucin übrig 19,8 und 19,9 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure = 0,078012 und 0,0784 Brucin.

42,7 Proz. Strychnin und 57,3 Proz. Brucin.
42,1 „ „ „ 57,9 „ „

8. Das gereinigte Alkaloidgemenge eines anderen Extraktes (IV) verbrauchte 33,6 und 33,5 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure. Für das Strychnin wurden verbraucht 6,9 und 6,7 ccm Kaliumferrocyanatlösung = 0,0645 und 0,06262 Strychnin, entsprechend 19,3 und 18,8 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure. Es bleiben also für das Brucin übrig 14,3 und 14,7 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure = 0,05634 und 0,057918 Brucin. Daraus berechnet sich

53,4 Proz. Strychnin, 46,6 Proz. Brucin und
52 „ „ 48 „ „

9. Das gereinigte Alkaloid eines fünften Extraktes (V) verbrauchte 57,9 und 61,2 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure. Für das Strychnin waren erforderlich 10,3 und 11 ccm Kaliumferrocyanatlösung = 0,09626 und 0,1028 Strychnin, entsprechend 29,1 und 30,8 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure.

Es bleiben also für das Brucin übrig 29,1 und 30,4 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure = 0,114654 und 0,119776 Brucin.

Das Alkaloidgemisch enthielt mithin

Strychnin:	Brucin:
45,6 Proz.	54,4 Proz.
46,2 „	53,8 „

Schien es nun nach dem Ausfall dieser Versuche schon ziemlich wahrscheinlich, dafs das Verhältnis des Strychnins zum Brucin im Laufe aller der Operationen, welche behufs Reinigung des Alkaloids vorgenommen werden müssen, nicht geändert wird, so ist dies doch noch durch einen Versuch mit reinem Alkaloid ausdrücklich bestätigt worden. Das zu dieser Untersuchung benutzte Alkaloidgemisch bestand aus 80,8 Proz. Strychnin und 19,2 Proz. Brucin.

1. Ein Teil der sauren Lösung dieses Alkaloidgemenges wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Chloroform dreimal ausgeschüttelt. Mit dem so erhaltenen Alkaloid wurden sämtliche Operationen so vorgenommen, wie mit dem aus dem Extrakt isolierten unreinen Alkaloid, und zwar wurde absichtlich nicht sorgfältig quantitativ gearbeitet, um zu konstatieren, dafs auch bei einem Verlust an Gesamtalkaloid das Verhältnis der Bestandteile unter einander nicht gestört wird. Das schliefslich wiedergewonnene Alkaloid verbrauchte 99,6 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure. Zur Überführung des Strychnins wurden verbraucht 29,8 ccm Kaliumferrocyanatlösung = 0,2785 Strychnin, entsprechend 83,4 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure. Es bleiben also für das Brucin übrig 16,2 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure = 0,063828 Brucin.

81 Proz. Strychnin und 19 Proz. Brucin.

2. Der Rest der Lösung in gleicher Weise verarbeitet verbrauchte 122,6 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure. Für das Strychnin waren erforderlich 36,3 ccm Kaliumferrocyanatlösung = 0,33925 Strychnin, entsprechend 101,6 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure. Es bleiben also für das Brucin übrig 21 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure = 0,08274 Brucin.

80,4 Proz. Strychnin und 19,6 Proz. Brucin.

Trotzdem also der Verlust an Gesamtalkaloid in beiden Versuchen 10,2 Proz. betrug, ist das Verhältnis der Bestandteile unter einander nicht verändert worden.

In den fünf verschiedenen Extrakten, deren Alkaloidgehalt bestimmt worden ist, schwankt das Verhältnis zwischen Strychnin und Brucin zwischen $^{42}/_{58}$ und $^{51}/_{46}$ Proz. Nehmen wir nun an, wir hätten einen Normalextrakt von 15 Proz. Gesamtalkaloid, wie es von der brittischen

und niederländischen Pharmakopöe verlangt wird, so würde sich der Strychningehalt bei den strychninreichsten dieser Extrakte zu 8,1 Proz., bei den strychninärmsten zu 6,3 Proz. ergeben, also ein Unterschied von 1,8 Proz. obwalten.

Ist der Unterschied in der Wirkungsintensität von Brucin und Strychnin wirklich ein so grofser, wie Falk (s. S. 330) angiebt, so dürfte hiernach mit der Normierung des Gesamtalkaloidgehaltes nur sehr ungenügendes geschaffen sein, es wäre dann vielmehr vorzuziehen, einen bestimmten Strychningehalt zu fordern, ohne Rücksicht auf das Brucin, von dem man immerhin eine dem Strychnin ungefähr gleiche Menge annehmen könnte, denn es leuchtet ein, dafs unter der angegebenen Bedingung Extrakte mit bestimmtem Strychningehalt und dabei innerhalb der Grenzen von 1,8 Proz. schwankendem Brucingehalt von weit gleichmäfsigerer Wirkung sind als solche, die bei einem bestimmten Gehalt an Gesamtalkaloid eine Schwankung des Strychningehaltes innerhalb der Grenzen von 1,8 Proz. möglich lassen.

---

4. Über einige Verbindungen der Alkaloide mit Ferrocyanwasserstoffsäure.

Von H. Beckurts.

(Eingegangen den 15. III. 1890.)

Emil Fischer[1] machte zuerst darauf aufmerksam, dafs die tertiären Amine sowie die Ammoniumbasen mit Ferrocyanwasserstoff schwer lösliche saure Salze bilden. Sodann stellten C. Wurster und L. Roser[2] eine gröfsere Anzahl saurer und neutraler Ferrocyanverbindungen tertiärer organischer Basen dar, später berichtete Julius Eisenberg[3] über saure und neutrale Verbindungen der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Aminen. Bis von mir[4] die Ferrocyanverbindungen der Strychnosalkaloide dargestellt wurden und die Abscheidung des

---

[1] Annalen d. Chemie 190, 184.
[2] Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 1823.
[3] Annalen d. Chemie 205, 285.
[4] Pharm. Centralh. 1887, 107.

sauren Ferrocyanstrychnins zur quantitativen Bestimmung des Strychnins in Gemischen mit Brucin erkannt ward, waren die Verbindungen von Alkaloiden mit Ferrocyanwasserstoff noch nicht Gegenstand eingehender Untersuchung gewesen. Aufser den Untersuchungen von Dollfus,[1] welche die Darstellung von Ferro- und Ferricyanverbindungen des Chinins und Cinchonins behandeln, waren solche über Alkaloidferro- und -ferricyanate kaum bekannt, erst der neuesten Zeit entstammen die Arbeiten von Plugge[2] über das Verhalten der Opiumalkaloide gegenüber Ferro- und Ferricyankalium.

Die vorteilhafte Verwertung des sauren Ferrocyanstrychnins zur quantitativen Bestimmung des Strychnins neben Brucin liefs es angezeigt erscheinen, auch andere Alkaloide auf ihr Verhalten zu Ferrocyanwasserstoffsäure zu untersuchen.

Wenn auch die Hoffnung, das eine oder andere der Alkaloidferrocyanate zur Bestimmung der Alkaloide in Drogen oder daraus bereiteten Präparaten zu verwerten, zunächst eine trügerische war, da keine der untersuchten Verbindungen ebenso vollständig unlöslich wie das saure Ferrocyanstrychnin war, so dürfte die Mitteilung der folgenden, von mir in Gemeinschaft mit Herrn Apotheker Kuntze untersuchten Verbindungen doch einiges Interesse bieten.

Je nachdem die Umsetzung der Alkaloidsalze mit Ferrocyankalium in saurer oder neutraler wässeriger Lösung erfolgt, entstehen saure oder neutrale Ferrocyanate.

$$\underset{\text{Strychninhydrochlorid.}}{C_{21}H_{22}N_2O_2.HCl} + K_4FeCN_6 + 3HCl = \underset{\text{Saures Strychninferrocyanat.}}{C_{21}H_{22}N_2O_2.H_4FeCN_6} + 4KCl.$$

$$\underset{\text{Strychninhydrochlorid.}}{4(C_{21}H_{22}N_2O_2HCl)} + K_4FeCN_6 = 4KCl + \underset{\text{Neutrales Strychninferrocyanat.}}{(C_{21}H_{22}N_2O_2)_4.H_4FeCN_6}.$$

Zur Darstellung der sauren Ferrocyanate werden die stark salzsauren Lösungen der Alkaloide mit einer frisch bereiteten konzentrierten wässerigen Lösung von Ferrocyankalium unter thunlichster Vermeidung eines grofsen Überschusses versetzt, die entstandenen Niederschläge abfiltriert, mit wenig Wasser ausgewaschen und auf der Thonplatte bei gewöhnlicher Temperatur, schliefslich im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

---

[1] Annalen d. Chemie 1848, 65, 224.
[2] Archiv d. Pharm. 1887, 225, 805.

Die sauren Alkaloidferrocyanate bilden farblose oder verschieden gefärbte, amorphe oder krystallinische Körper, welche sich an der Luft, namentlich im feuchten Zustande, unter Zersetzung bald blau färben. Sie sind in Wasser mehr oder weniger leicht löslich; die Lösungen zersetzen sich beim Erwärmen unter Abscheidung von Ferrocyanwasserstoff, welcher sich sogleich unter Blaufärbung weiter verändert. Sie besitzen stark saure Reaktion, zersetzen kohlensaure Salze und werden durch Ammoniak und Alkalien unter Abscheidung der betreffenden Alkaloide und Bildung von Ammon- bezw. Alkaliferrocyanaten, durch Kupfersulfat unter Bildung von Ferrocyankupfer und schwefelsaurem Alkaloid zerlegt und durch Kaliumcarbonat unter Entwickelung von Kohlensäure und Abspaltung von Wasser in neutrale Ferrocyanate und Ferrocyankalium verwandelt. Zur Ermittelung der Zusammensetzung dieser Ferrocyanide wurde je die Menge des Ferrocyanwasserstoffs und des Alkaloids ermittelt. Eine abgewogene Menge des Alkaloidferrocyanats wurde zu diesem Zwecke durch wässeriges Ammoniak zersetzt, der ammoniakalischen Mischung durch Ausschütteln mit Chloroform das abgeschiedene und im Ammoniak gelöste Alkaloid entzogen und eine abgemessene Menge der klaren wässerigen Lösung des Ammoniumferrocyanats nach Verjagen des gelösten Chloroforms mit $^1/_{10}$-Normalkaliumpermanganatlösung titriert. Aus der verbrauchten Menge der letzteren wurde der Gehalt an Ferrocyanwasserstoff berechnet. Zur Bestimmung der Alkaloidmenge wurde der Rückstand der Chloroformausschüttelung bei 100° getrocknet und gewogen oder zweckmäfsiger in überschüssiger $^1/_{10}$-Normalsalzsäure gelöst, der Überschufs mit $^1/_{100}$-Normalkali zurücktitriert und aus dem Verbrauch an Säure die Menge des vorhandenen Alkaloids berechnet.

Saures Atropinferrocyanat, $C_{17}H_{23}NO_3$, H_4FeCN_6. Amorphes, in Wasser und Kaliumferrocyanatlösung leicht, in Alkohol und Äther unlösliches Pulver.

0,4135 g enthielten 0,1734 g = 41,9 Proz. H_4FeCN_6.
0,3130 g „ 0,18062 g = 57,7 „ Atropin.
Die Formel $C_{17}H_{23}NO_3$, H_4FeCN_6 verlangt 42,7 Proz. H_4FeCN_6 und 57,3 Proz. Atropin.

Saures Chininferrocyanat, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, H_4FeCN_6. Grünliches, amorphes, in viel Wasser und Kaliumferrocyanatlösung lösliches, in Alkohol, Äther und Chloroform unlösliches Pulver.

0,3125 g enthielten 0,1251 g = 40,6 Proz. Ferrocyanwasserstoff.
0,3310 g „ 0,20088 g = 60 „ Chinin.
Die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2$, H_4FeCN_6 verlangt 40 Proz. Ferrocyanwasserstoff und 60 Proz. Chinin.

Saures Chinidinferrocyanat, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, H_4FeCN_6. Gelblich-weifses krystallinisches Pulver, schwer in Wasser, nicht in Chloroform, Alkohol und Äther löslich.

0,3105 g enthielten 0,1242 g = 40 Proz. H_4FeCN_6.
0,3135 g „ 0,1944 g = 60 „ Chinidin.
Die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2$, H_4FeCN_6 verlangt 40 Proz. H_4FeCN_6 und 60 Proz. Chinidin.

SauresCinchoninferrocyanat, $C_{19}H_{22}N_2O$. H_4FeCN_6. Orangegelbes krystallinisches Pulver, schwer in Wasser, nicht in Alkohol, Äther und Chloroform löslich.

I. 0,6075 g enthielten 0,3495 g = 57,5 Proz. Cinchonin.
0,6075 g „ 0,2590 g = 42,6 „ H_4FeCN_6.
II. 0,3025 g „ 0,1764 g = 57,3 „ Cinchonin.

Berechnet:		Gefunden: I.	II.
Cinchonin	57,6 Proz.	57,5 Proz.	57,3 Proz.
Ferrocyanwasserstoff	42,3 „	42,6 „	

Saures Cinchonidinferrocyanat, $C_{19}H_{22}N_2O$. H_4FeCN_6. Rötlich-gelbes krystallinisches Pulver, schwer in Wasser löslich.

0,3485 g enthielten 0,1452 g = 41,4 Proz. H_4FeCN_6.
0,3105 g „ 0,1764 g = 56,8 „ Cinchonidin.
Die Formel $C_{19}H_{22}N_2O$, H_4FeCN_6 verlangt 42,3 Proz. H_4FeCN_6 und 57,6 Proz. Cinchonidin.

Saures Cocaïnferrocyanat, $(C_{17}H_{21}NO_4)_2$, H_4FeCN_6. Weifses, amorphes, im Überschufs von Kaliumferrocyanatlösung leicht, in Wasser schwerer lösliches, in Alkohol und Äther unlösliches Pulver.

0,3070 g enthielten 0,08424 g = 27,4 Proz. H_4FeCN_6 und 0,22725 g = 74 Proz. Cocaïn.
0,30 g enthielten 0,079445 g = 26,48 Proz. H_4FeCN_6 und 0,2215 g = 73,8 Proz. Cocaïn.
Die Formel $(C_{17}H_{21}NO_4)_2H_4FeCN_6$ verlangt 26,2 Proz. H_4FeCN_6 und 73,8 Proz. Cocaïn.

Saures Coniinferrocyanat, $C_8H_{17}N \cdot H_4FeCN_6$. Amorphes, weifses Pulver.

0,3035 g enthielten 0,1917 g = 63,1 Proz. H_4FeCN_6.
Die Formel $C_8H_{17}N \cdot H_4FeCN_6$ verlangt 62,9 Proz.

Saures Hydrastinferrocyanat, $C_{21}H_{21}NO_6 \cdot H_4FeCN_6$. Weifses, amorphes, schwer lösliches Pulver.

0,2005 g enthielten 0,1298 g = 64,7 Proz. Hydrastin.
0,202 g „ 0,0713 g = 35,3 „ H_4FeCN_6 und 0,1314 g = 65 Proz. Hydrastin.

Saures Morphinferrocyanat, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot H_4FeCN_6$. Eine Verbindung von dieser Zusammensetzung, welche Plugge nicht erhalten konnte, wurde als weifses krystallinisches, in Wasser leicht lösliches, an der Luft sich schwach bläulich färbendes Pulver gewonnen.

Saures Narceïnferrocyanat bildet, wie das entsprechende Morphinsalz, ein bläulich-weifses, krystallinisches, in Wasser ziemlich schwer lösliches Pulver.

Saures Narkotinferrocyanat. Von Plugge wurde ein Narkotinferrocyanat konstanter Zusammensetzung nicht erhalten, ein saures Salz der Formel $C_{22}H_{23}NO_7 \cdot H_4FeCN_6$ entsteht beim Vermischen salzsaurer Narkotinlösungen mit Ferrocyankaliumlösung und bildet ein bläulich-weifses, krystallinisches, sehr voluminöses, in Wasser leicht lösliches Pulver.

Saures Pilocarpinferrocyanat, $C_{11}H_{16}NO_2 \cdot H_4FeCN_6$. Ein weifses, krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver.

0,2005 g enthielten 0,09904 g = 49,4 Proz. Ferrocyanwasserstoff.
0,1095 g „ 0,0570 g = 52 „ Pilocarpin.
Die Formel $C_{11}H_{16}NO_2 \cdot H_4FeCN_6$ verlangt 49,4 Proz. H_4FeCN_6 und 51,6 Proz. Pilocarpin.

Saures Sparteïnferrocyanat, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot H_4FeCN_6$. Ein weifses, krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver.

0,1165 g enthielten 0,0565 g = 48,5 Proz. H_4FeCN_6.
0,1065 g „ 0,05616 g = 52,5 „ Sparteïn.
Die Formel $C_{15}H_{26}N_2 \cdot H_4FeCN_6$ verlangt 48 Proz. H_4FeCN_6 und 52 Proz. $C_{15}H_{26}N_2$.

Saures Strychninferrocyanat, $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot H_4FeCN_6$. Ein weifses krystallinisches Pulver mit einem Stich ins Bläuliche, welches

in kaltem Wasser und Weingeist unlöslich ist, durch heifses Wasser unter Abscheidung von Ferrocyanwasserstoff zersetzt wird.

0,5 g enthielten 0,1956 g = 39,12 Proz. H_4FeCN_6.
Die Formel $C_{21}H_{22}N_2O_2 . H_4FeCN_6$ verlangt 39,2 Proz.

Saures Brucinferrocyanat, $(C_{23}H_{26}N_2O_4)H_4FeCN_6$. Das aus sehr konzentrierten, stark sauren Brucinlösungen gefällte Salz bildet ein weifses, an der Luft bald blau werdendes Pulver, welches unter dem Mikroskope wohl ausgebildete prismatische Krystalle erkennen läfst. Aus verdünnter Lösung scheiden sich allmählich grofse weifse Prismen ab.

0,5573 g enthielten 0,1976 g = 35,45 Proz. H_4FeCN_6.
0,1067 g „ 0,0371 g = 34,7 „ H_4FeCN_6.
Die Formel $C_{23}H_{26}N_2O_4 . H_4FeCN_6$ verlangt 35,42 Proz. H_4FeCN_6.

Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Königsberg.

Chemische Untersuchung der Rinde von *Nerium Oleander L.*

Von Dr. E. Pieszczek, Assistent am pharmaceutischen Institut.

(Eingegangen den 30. V. 1890.)

Die Pflanzenfamilie der Apocyneen umfafst beinahe ausschliefslich solche Gattungen, welche, wie z. B. *Wrightia, Strophantus, Aspidosperma,* pharmakologisch sehr wichtige Arzneistoffe liefern. Von der gleichfalls dieser Familie angehörigen Gattung *Nerium* ist der bei uns als Ziergewächs kultivierte Oleander, *Nerium Oleander L.*, in den Mittelmeerländern ganz allgemein verbreitet. Er gilt hier im Volke seit lange als giftig, und man scheut sich selbst in einigen Ländern vor dem blofsen Abschälen der Rinde des Baumes, welche gepulvert übrigens als Rattengift benutzt werden soll.

In Übereinstimmung mit dieser Volksmeinung findet man bereits seit Plinius und Dioskorides zahlreiche Angaben über durch Oleander verursachte Vergiftungen in der Litteratur. Eine sehr vollständige Zu-

sammenstellung derartiger Beobachtungen bietet Schmiedeberg im Archiv f. experiment. Pathologie u. Pharmakologie Bd. 16, 1883, p. 157.

Nachstehend seien einige der interessantesten dieser Angaben mitgeteilt.

Nach Libantius[1] soll die Ausdünstung der Blüten des Oleanders in geschlossenen Schlafräumen den Tod herbeiführen. Derselbe erwähnt ferner der Giftigkeit des am Oleanderspiefs gebratenen Fleisches. Im Jahre 1812 erkrankten nach einer Erzählung von Ricord[2] in der Nähe von Madrid 12 französische Soldaten nach dem Genusse von am Oleanderspiefs gebratenem Fleisch; 7 von ihnen starben. Galtier[3] berichtet über Vergiftung von 3 Frauen, welche weingeistige Oleandertinktur statt Branntwein getrunken hatten: Magenschmerzen, Erbrechen, Betäubung, blutige Darmentleerungen, kleiner aussetzender Puls. Julien Larue du Barry[2] erwähnt einer Vergiftung von 5 Soldaten, die von einem Gerstenbrei genossen, welcher während des Kochens mit einem Oleanderzweige umgerührt war. Reveil[4] berichtet über eine Erkrankung von 300 Soldaten der französischen Armee in Katalonien nach dem Genusse von am Oleanderspiefs gebratenem Fleisch. Eine Anzahl der Vergifteten unterlag. Auch bei uns hört man hin und wieder von durch Oleander veranlafsten Vergiftungen.

Chemisch untersucht sind bisher, soweit meine Kenntnis der Litteratur reicht, nur die Blätter des Oleanders, und zwar zuerst von Lukomski,[5] welcher in denselben zwei angeblich basische Stoffe, nämlich das Oleandrin, einen sehr bitteren, harzartigen, gelblichen, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Äther löslichen Körper, welcher sich mit Säuren zu unkrystallisierbaren Salzen verbindet, und das Pseudocurarin nachwies.

Letzteres ist nach Lukomski ein geschmackloser, gelblicher, in Wasser und Weingeist leicht, nicht in Äther löslicher, Säuren neutralisierender Firnis.

Aufser Lukomski haben sich noch Betelli,[6] Finacchi[7] und in neuerer Zeit namentlich Schmiedeberg[8] mit den wirksamen Bestand-

---

[1] Plenck, Toxicologia, Viennae 1785.
[2] Journ. de chim. med. II. Ser. 1843.
[3] Traité de Toxicol. med. Paris 1855.
[4] Journ. de chim. med. 1857.
[5] Rép. chim. appliq. 3, 77, Journ. Pharm. (3), 46, 397.
[6] Berl. Ber. 1875, 1197.
[7] Ebendas. 1881, 2602.
[8] Archiv f. experiment. Pathologie u. Pharmakologie Bd. 16, 1883, p. 149.

teilen der Oleanderblätter beschäftigt. Schmiedeberg stellte aus den Blättern das Oleandrin dar, spricht demselben jedoch basische Eigenschaften ab und erklärt es vielmehr für ein Glykosid. Es ist nach diesem Autor „eine farblose, nur in sehr dicken Schichten noch wahrnehmbar gelblich gefärbte, glashelle, in Chloroform und Alkohol sehr leicht, schwerer in Äther und Benzin lösliche Masse". Auch beim langsamen Verdunsten der Lösung des Oleandrins konnte Schmiedeberg dasselbe nicht krystallisiert erhalten.

Aufser dem Oleandrin fand Schmiedeberg in den Oleanderblättern noch zwei weitere Glykoside, von ihm Neriin und Neriantin genannt.

Das Neriin bildet eine farblose bis schwach gelbliche, leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Chloroform, Äther und Benzin lösliche Substanz, welche die Bromschwefelsäurereaktion giebt und, wie Schmiedeberg vermutet, mit Digitaleïn identisch ist.

Das Neriantin scheidet sich aus wässerigem Alkohol als weiche gallertartige Substanz aus, welche aus ätherhaltigem Wasser auch in langen, feinen, weichen Krystallnadeln erhalten werden kann. Bei der Spaltung zerfällt das Neriantin in Glykose und einen gut krystallisierenden Körper.

Nach diesen Ergebnissen war zu erwarten, dafs die Untersuchung der Rinde des Oleanders zur Isolierung gröfserer Mengen wirksamer Körper führen würde. Ich habe diese Untersuchung bis zu einem gewissen Grade abgeschlossen und gestatte mir in folgendem meine bisherigen Ergebnisse mitzuteilen.

Das Material, welches ich verarbeitete, stammt von Sizilien, und verdanke ich dasselbe der Bemühung des Herrn Dr. Th. Schuchardt in Görlitz.

Nachdem die Rinde getrocknet war, wurde sie gröblich gepulvert und mit 50 proz. Alkohol erschöpft. Der Auszug wurde sodann fraktioniert mit Bleiessig und Ammoniak gefällt. Ich gedachte hierbei das Verfahren anzuwenden, welches Schmiedeberg bei seiner Untersuchung der Oleanderblätter benutzte. Allein es gelang mir längere Zeit nicht, chemisch genügend charakterisierte Körper nach diesem Verfahren zu erzielen. Die abgeschiedenen Körper waren vielmehr immer durch schmierige, fettartige Massen verunreinigt. Ein direkter Versuch führte zu der Erkenntnis, dafs die Rinde überaus reich an einem fettartigen Bestandteile sei, und suchte ich daher

zunächst diesen Fettkörper möglichst vollständig zu beseitigen. Zu diesem Zweck wurde das Rindenpulver in einem hohen cylindrischen Extraktionsgefäfs aus Weifsblech kalt mit Petroläther von niedrigem Siedepunkte fünfmal ausgezogen. Der schmutzig grün gefärbte Petroläther hinterliefs abdestilliert bedeutende Mengen eines durch Chlorophyll grün gefärbten Fettkörpers, welcher erkaltet zu einer beinahe festen, deutlich krystallinischen Masse erstarrte.

Diese Fettmasse besteht aus einem flüssigen Fette, welches bald ranzig wird, aufserdem aus einem wachsartigen, krystallinischen Körper. Sie ist etwas in kaltem, leicht und klar in siedendem 97proz. Alkohol löslich. Aus dieser durch Chlorophyll grün gefärbten Lösung scheidet sich der wachsartige Körper beim Erkalten als fast farbloser Krystallbrei aus. Durch Abpressen und wiederholtes Krystallisieren aus starkem Alkohol läfst er sich weiter reinigen. Erhitzen mit wässeriger Kalilauge verändert den Körper nicht, dagegen wird er durch alkoholische Kalilauge zersetzt. Weitere Angaben über diese Substanz behalte ich mir vor.

Nachdem die Rinde so vollständig als möglich von den Fettsubstanzen befreit war, wurde sie nun mit 97 proz. Alkohol so lange kalt ausgezogen, als der Alkohol noch Bitterstoff löste. Der Alkohol wurde hierauf gröfstenteils abdestilliert und die zurückbleibende braungelb gefärbte Flüssigkeit der Ruhe überlassen. Es schieden sich hierbei zunächst noch dunkel gefärbte Reste des Fettes, sodann amorphe, schmutzig gefärbte, kautschukartige Substanzen aus, welche durch Filtrieren beseitigt wurden. Ich liefs nun die klare, bräunlich-gelbe, honigartig riechende Flüssigkeit in einer weiten flachen Glasschale mehrere Tage zur langsamen Abdunstung des Alkoholrestes stehen. Es bildeten sich sehr bald am Boden der Schale reichliche honiggelb gefärbte Abscheidungen. Unter dem Mikroskop zeigten sich dieselben als aus zu kugeligen Warzen angehäuften, fast farblosen Krystallen bestehend. Als ein weiteres Auskrystallisieren dieser Warzen nicht mehr erfolgte, wurde die ganze Flüssigkeit filtriert.

Die Ausscheidung war dem Volum nach recht reichlich. Sie wurde zunächst mit kaltem Wasser ausgewaschen und sodann aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert. Zur weiteren Reinigung erwies es sich als am geeignetsten, diesen Körper in möglichst wenig 97 proz. Alkohol kalt zu lösen und die Lösung in viel Wasser zu gieſsen, wobei sich der Körper als Krystallmehl ausscheidet, dann abzufiltrieren und den Nieder-

schlag zwischen Fliefspapier zu pressen. Dieses Verfahren wiederholt angewendet, lieferte schliefslich den Körper als fast farblose, weiche Krystallmasse, welche während des Trocknens über Schwefelsäure sehr an Volumen verlor und sich schliefslich zu einem kaum gefärbten Pulver zerreiben liefs.

Im gereinigten Zustande scheidet sich diese Substanz aus verdünnter alkoholischer Lösung als fast farblose Gallerte, bestehend aus den beschriebenen Warzen, aus.

0,1 g des Körpers wurde in verdünntem Weingeist gelöst und wurde diese Lösung nach Zusatz von zwei Tropfen Salzsäure $^1/_2$ Stunde im Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit war erkaltet bis zur Undurchsichtigkeit getrübt. Sie wurde entgeistet und filtriert. Der Filterrückstand bestand aus einem gelblichen, amorphen, in Alkohol leicht löslichen, harzartigen Körper.

Das Filtrat ergab mit Natronlauge und Kupfersulfat erwärmt eine starke Glykosereaktion. Der untersuchte Körper ist hiernach ein Glykosid. Er ist in Wasser fast gar nicht löslich, ebensowenig löslich in Petroläther, alkoholfreiem Äther und Chloroform, leicht löslich dagegen, und zwar mit neutraler Reaktion, in absolutem, weniger in verdünntem Alkohol. Von Chloroform und Äther, welche Alkohol enthalten, werden sehr merkliche Mengen gelöst.

Die alkoholische Lösung wird nicht durch Gerbsäure, Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Jod-Jodkalium, Nefsler's Reagens, auch nicht durch Bleiessig und Ammoniak gefällt. Auf Platinblech erhitzt schmilzt der Körper anfangs ohne Färbung, später bräunt er sich unter Zersetzung und Kohleabscheidung, und verbrennt endlich mit leuchtender, rufsender Flamme. Der Schmelzpunkt liegt bei 171° C. (unkorr.).

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Glykosid mit rötlich-bräunlicher Farbe, welche durch Einwirkung von Bromdampf sich nicht wesentlich ändert. Konzentrierte Salzsäure löst ihn mit gelber Farbe. Beim Erhitzen trübt sich die Lösung und wird schmutzig gelb.

Das Glykosid ist stickstofffrei. Es wurde zur Analyse über Schwefelsäure getrocknet und nun mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt.

I. 0,1511 Substanz lieferten 0,3453 CO_2 und 0,1097 H_2O.
II. 0,2283 Substanz lieferten 0,5220 CO_2 und 0,1725 H_2O.

Dieses entspricht:

	I.	II.
C	62,324 Proz.	62,330 Proz.
H	8,066 „	8,385 „
O	29,610 „	29,285 „
	100,0 Proz.	100,0 Proz.

Ich unterlasse es zunächst, aus diesen Daten eine Formel für den Körper abzuleiten, sondern will dieselbe erst nach Untersuchung der Spaltungsprodukte aufzustellen suchen.

Das Glykosid ist sehr giftig. In dem hiesigen, unter Leitung des Herrn Geheimrats Professor Dr. Hermann stehenden, physiologischen Universitätsinstitut wurden durch Herrn Dr. Ehrenthal freundlichst einige Versuche mit dem Körper angestellt. Herr Dr. Ehrenthal berichtet über dieselben, wie folgt:

I. Frosch. Injektion von 0,01 der Substanz (in wenig Alkohol gelöst und durch H_2O-Zusatz in feiner Verteilung ausgefällt) unter die Rückenhaut. Nach 15 Minuten Zusammensinken des Tieres, Unfähigkeit, sich aufrecht zu erhalten. Das Tier verbleibt in den abnormen Stellungen, in welche man es bringt. Es macht keine Reaktionsdrehung, wenn man die Unterlage rotieren läfst. Sensibilität dabei erhalten. Bei einigermafsen kräftigem Reizen macht es koordinierte Fluchtbewegungen. Nach 25 Minuten zeigt sich erhöhte reflektorische Erregbarkeit: schon bei leichter Erschütterung des Tisches fährt es zusammen und sucht zu entspringen. Nach 45 Minuten allgemeiner tonischer Krampf der gesamten Muskulatur, namentlich sehr heftiger Opistatanus. Die Krämpfe wiederholen sich spontan, sind aber durch Reiz ebenfalls hervorzurufen. Dauer 1 bis 2 Minuten, dann Pause von wenigen Minuten. Nach $1^1/_2$ Stunden Tod während eines Krampfes. Bei der sofortigen Sektion: Stillstand des überfüllten Herzens in Diastole.

II. Kaninchen. 4 cg subcutan. Nach 6 Minuten etwa Unfähigkeit des Tieres, sich aufrecht zu erhalten; der Kopf sinkt herunter; die Beine bleiben in abnormen Stellungen. Nach 20 Minuten tonisch-klonischer Krampf, der sich weiterhin in Pausen von einigen Minuten wiederholt. Atmung stark verlangsamt und dyspnoisch nach, den Krämpfen beschleunigt. Nach $^3/_4$ Stunden Tod während eines Krampfanfalles. Die sofortige Aufschneidung der Brusthöhle zeigte das noch längere Zeit kräftig fortpulsierende Herz. Reflektorisch erhöhte Reizbarkeit wurde nicht beobachtet. Die Wirkungsweise des Glykosids ist eine „strychninartige“. Sehr auffallend ist auch seine lokale Wirkung auf die Nerven der Zunge und Lippen. Bringt man nämlich einen Tropfen der alkoholischen Lösung auf die Spitze der Zunge, so entsteht nach einiger Zeit an der benetzten Stelle ein eigentümliches, ziemlich lange anhaltendes

Gefühl von Taubheit, Empfindungslosigkeit, ähnlich jener Empfindung, welche nach einer Pinselung mit Cocaïn eintritt. Zugleich tritt Speichelfluſs ein und die Lippen schwellen an. Der Geschmack ist im übrigen widerlich bitter. Diese Erscheinungen schwinden erst nach einiger Zeit. Sie treten in der beschriebenen Weise, wie bei mir, auch bei anderen Personen auf.

Die Oleanderstoffe stehen in chemischer wie physiologischer Beziehung den Digitaliskörpern nahe. Das vorliegende Glykosid scheint mir jedoch mit keinem der letzteren, welche zuletzt eingehend von Schmiedeberg[1] untersucht sind, identisch zu sein, wenn es auch in mancher Beziehung dem reinen Digitalin Schmiedeberg's ähnelt. Auch in den Oleanderblättern ist bisher ein Körper mit den beschriebenen Eigenschaften nicht aufgefunden worden. Ich erlaube mir daher, für das vorliegende Glykosid den Namen Rosaginin von *Cort. Rosaginis seu Nerii Oleand.* vorzuschlagen.

Das Filtrat von der freiwilligen Ausscheidung des Rosaginins enthält zunächst noch einen Bitterstoff, welcher durch Gallusgerbsäure gefällt wird und welcher wohl mit dem von Schmiedeberg aus den Oleanderblättern erhaltenen Neriin identisch ist, ferner einen auch von Juergenson bei seiner mikroskopischen Untersuchung der Oleanderrinde[2] beobachteten eisengrünenden Gerbstoff.

Das Filtrat wurde zur Abscheidung des Bitterstoffes so lange mit Gerbsäurelösung versetzt, als diese noch eine Trübung erzeugte. Ein Überschuſs derselben wurde sorgfältig vermieden, da ein solcher die Ausscheidung leicht wieder löste.

Die sehr starke, anfangs flockige, gelbliche Fällung ging nach einigen Tagen zu einer braunen, harzartigen Masse zusammen. Die darüber stehende Flüssigkeit erschien wenig gelblich und ganz klar. Die sehr reichliche harzige Ausscheidung wurde mit warmem Wasser etwas ausgewaschen, hierauf auf dem Wasserbade mit Bleiglätte unter Zusatz von verdünntem Alkohol zur Zerlegung längere Zeit erhitzt und schlieſslich ausgetrocknet. Der Alkohol löst die harzige Gerbsäurefällung und fördert so ihre Zerlegung durch die Glätte sehr. Das Erhitzen geschah so lange, bis ein herausgenommener Tropfen der durch Absetzen geklärten Flüssigkeit mit einem Tropfen Eisenchlorid-

[1] Archiv f. exp. Pathologie u. Pharmakologie, Bd. III, 1874.
[2] Juergenson, Inaug.-Dissert., Dorpat 1889, p. 48.

flüssigkeit vermischt ganz unverändert blieb. Hierbei zeigte es sich, dafs zunächst die Gallusgerbsäure, sodann der erwähnte eisengrünende Gerbstoff durch die Bleiglätte gebunden wird. Von allen Stoffen, welche ich zu dieser Abscheidung der Gerbsäure versuchte, als Zinkoxyd, Magnesia, Bleiweifs, gefälltes Bleihydroxyd, erwies sich die Bleiglätte mir als das geeignetste Mittel.

Das den freigemachten Bitterstoff enthaltende Bleitannat wurde mit 97 proz. Alkohol erschöpft und der Auszug hierauf filtriert. Es war (intensiv) citronengelb gefärbt und enthielt noch etwas gelöstes Bleioxyd. Letzteres wurde durch Schwefelwasserstoffgas beseitigt. Das gebildete Schwefelblei schied sich in leicht abfiltrierbaren Flocken aus. Die gelbe alkoholische Lösung des Bitterstoffs wurde nun entgeistet und der Ruhe überlassen. Es schieden sich nach einigen Tagen noch erhebliche Mengen Rosaginins in Form der erwähnten Krystallwarzen aus. Nachdem das letztere thunlichst vollkommen abgeschieden und abfiltriert war, wurde die Bitterstofflösung zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst, von einer hierdurch ausgeschiedenen sauren Substanz abfiltriert und nun mit dem dreifachen Volum entwässerten Äthers vermischt. Der Bitterstoff wird hierdurch als helle harzartige Masse sehr vollständig ausgeschieden und schliefslich durch Austrocknen in gelinder Wärme als gelber, amorpher Körper erhalten: — Neriin —.

Die gelbe Farbe konnte ich bisher weder durch fraktionierte Fällung mit Bleiessig und Ammoniak, noch durch Knochenkohle oder durch frisch gefälltes Thonerdehydrat beseitigen. In wässeriger Lösung wird der Bitterstoff durch Knochenkohle sogar vollständig aufgenommen. Ich mufs daher vermuten, dafs ihm die übrigens sehr reine citronengelbe Färbung eigentümlich ist, um so mehr, als, wie oben beschrieben, auch das niederfallende Schwefelblei den Farbstoff nicht mit niedergerissen hatte, was man ja sonst häufig beobachtet.

Das Neriin bildet eine schön citronengelbe, amorphe, sehr bitter schmeckende Substanz. Zerrieben stellt es ein hellgelbes Pulver dar. Es ist mit neutraler Reaktion sehr leicht in Wasser und absolutem Alkohol, nicht dagegen in Äther und Petroläther löslich. Geschüttelt schäumt die wässerige Lösung. Sie reduziert alkalisches Kupfersulfat beim Erhitzen langsam.

Löst man ein Körnchen Neriin in konzentrierter Schwefelsäure und läfst dann unter Neigen des Schälchens Bromdampf auf

die Lösung fallen, so nimmt sie eine prachtvolle, den Blüten der *Digitalis purp.* ähnelnde, purpurviolette Färbung an, welche von grofser Schönheit ist und beim Stehen in ein reines Violett übergeht.

Die wässerige Lösung des Neriins wird durch Tannin sowie durch Bleiessig und Ammoniak stark gefällt. Überschüssiges Tannin löst den Niederschlag leicht auf. Die Fällung durch Bleiessig ist hellgelb.

0,1 g Neriin wurde in Wasser gelöst, mit zwei Tropfen Salzsäure versetzt und im Wasserbade $^1/_2$ Stunde erwärmt. Nach kurzer Zeit entstand starke Trübung und es schied sich ein gelber amorpher, in Alkohol leicht löslicher harzartiger Körper aus. Das farblose Filtrat gab mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Kupfersulfat erhitzt eine starke Glykosereaktion. Das Neriin ist also ein Glykosid. Auf Platinblech vorsichtig erhitzt, bläht sich das Neriin auf, bräunt sich sodann unter Zersetzung und Abscheidung von Kohle und verbrennt endlich vollständig. Eine eigentliche Schmelzung tritt nicht ein. Das Neriin ist stickstofffrei. Seine Eigenschaften stimmen wesentlich mit dem aus den Oleanderblättern abgeschiedenen Neriin Schmiedeberg's überein.

Zur Ermittelung der elementaren Zusammensetzung wurde es bei 100° getrocknet mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt.

I. 0,2161 Substanz ergaben 0,4299 CO_2 und 0,1475 H_2O.
II. 0,2925 Substanz ergaben 0,5848 CO_2 und 0,1953 H_2O.

Dieses entspricht:

	I.	II.
C	54,252 Proz.	54,526 Proz.
H	7,570 „	7,418 „
O	38,178 „	38,071 „
	100,0	100,0

Auch für das Neriin möchte ich bis zur näheren Untersuchung seiner Spaltungsprodukte von der Aufstellung einer Formel absehen.

Schmiedeberg vermutet die Identität des Neriins mit Digitaleïn. Nach einer Analyse von Pisani[1] enthält Digitaleïn 54,72 Proz. Kohlenstoff, 9,22 Proz. Wasserstoff, 36,06 Proz. Sauerstoff.

[1] Husemann-Hilger, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., 1233.

Die Differenz in der Zusammensetzung ist hiernach eine zu erhebliche, als dafs man vorderhand beide Körper für identisch erklären dürfte, wenn auch ihre sonstigen Eigenschaften sehr übereinstimmen. Ich gedenke jedoch zur Lösung dieser Frage durch weitere Untersuchung des Neriins beizutragen.

Von weiteren Stoffen enthält die Oleanderrinde geringe Mengen eines durch Wasserdämpfe abtreibbaren, unangenehm riechenden ätherischen Öles, sodann einen krystallisierbaren, schön blau fluorescierenden Körper. Letzterer war vorzugsweise in einer Sendung offenbar älterer grauer Rinde enthalten, während die fette jüngere Rinde, welche ich später von Herrn Dr. Schuchardt empfing, nur Spuren dieser Substanz enthielt. Ich erhielt diesen Körper bei meinen ersten Versuchen durch Ausziehen der Rinde mit verdünntem Alkohol, Abdestillieren des letzteren, Filtration und Ausschütteln der wässerigen Flüssigkeit mit Äther. Abdestilliert hinterliefs der Äther den Körper in Form seidenartiger, büschelig vereinigter Krystalle, jedoch begleitet von einer sauer reagierenden, grauen, schmierigen Substanz, von welcher er schwer zu reinigen war.

Mit der sehr geringen Menge, welche ich von dieser Substanz rein erhielt, konnte ich nur folgendes feststellen: Der Körper ist in Wasser, Weingeist, Amylalkohol, weniger in Äther löslich und aus diesen Lösungsmitteln gut krystallisierbar. Die wässerige Lösung fluoresciert besonders auf Zusatz von Alkali schön himmelblau. Der Körper ist ferner sublimierbar, dagegen nicht flüchtig mit Weingeist- und Wasserdämpfen, in konzentrierter Schwefelsäure farblos mit blauer Fluorescenz löslich. Der fragliche Körper ist vielleicht identisch mit dem ähnliche Eigenschaften zeigenden Umbelliferon, doch lasse ich dies zunächst dahingestellt, bis ich gröfsere Mengen dieses Körpers aus mir gegenwärtig wieder verfügbarer älterer Rinde erhalten haben werde.

Über die eingehendere Untersuchung der beschriebenen Körper, insbesondere der Spaltungsprodukte der Glykoside, werde ich mir erlauben weitere Mitteilungen zu machen.

Über Säurederivate des Ortho-Amido-Chinolins.

Von G. M. Kyritz, Apotheker.

(Eingegangen den 17. VI. 1890.)

Es ist nicht die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, die grofse Zahl der neuen antifebrilen Mittel noch zu vermehren, vielmehr glaubt der Verfasser zunächst durch diese, beziehungsweise durch anderweitige Arbeiten die Aufmerksamkeit der Chemiker, welche sich mit synthetischen Arbeiten beschäftigen, auf die Derivate des Chinolins und insbesondere des Amido-Chinolins von neuem lenken zu sollen. Obschon das Chinolin nach der Skraup'schen Reaktion leicht rein zu erhalten ist, wählte ich doch als Ausgangsprodukt für die nachstehenden Untersuchungen Steinkohlenteerchinolin, und zwar benutzte ich zur Reinigung desselben folgendes Verfahren: Käufliches Chinolin, das in der Regel ein Fraktionsprodukt aus Steinkohlenteer ist, wird zunächst bei 235 bis 236° C. aufgefangen und die früher und später übergehenden Fraktionen separiert. Das bei 235 bis 236° übergegangene Destillat wird alsdann in der molekularen Menge Salzsäure gelöst und das hierdurch gebildete salzsaure Chinolin mit der berechneten Menge Zinkchlorid versetzt. Es resultiert hierdurch ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $(C_9H_7NHCl)_2ZnCl_2$, eine Verbindung, welche wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser bereits von O. Fischer zur Reinigung des Chinolins empfohlen wurde. Dieses Salz, auf einem Filter gesammelt und mit Wasser nachgewaschen, scheidet bei seiner Zersetzung mit Natronlauge das Chinolin anfangs milchig, später jedoch in öligen Tropfen aus, so dafs dasselbe mittels eines Scheidetrichters leicht von der Salzlösung getrennt werden kann. Das auf diese Weise erhaltene Chinolin wurde hierauf einer nochmaligen Fraktionierung unterworfen, wodurch sich, nachdem die zuerst übergehenden, etwas Wasser haltigen Anteile gesondert waren, ein konstanter Siedepunkt von 236 bis 237° C. ergab. Das gewonnene Produkt gab mit Phtalsäureanhydrid erhitzt weder das von Jacobsen und später Traub entdeckte Chinophtalon, was die Abwesenheit des Chinaldins bestätigte, noch konnte ich die von Traub und Schärges[1] erwähnte Reaktion auf Steinkohlenteerchinolin mittels P_2O_5 beobachten, so dafs ich dieses Reinigungsverfahren als ein vollständig ausreichendes bezeichnen kann, um ein Chinolin für wissenschaft-

[1] Berl. Ber. 17 b, 2618.

liche und praktische Zwecke zu erhalten, welches mit dem synthetischen Chinolin identisch sein dürfte. Bei dieser Operation bleiben die Homologen des Chinolins meist in der Mutterlauge und können daraus partiell durch Quecksilberchloridlösung als Doppelsalze gefällt werden. Die weitere Trennung dieser Homologen lag nicht im Bereiche meiner Untersuchung und will ich damit späteren Arbeiten hierüber nicht vorgreifen.

Ich habe mein Augenmerk zunächst auf das Amido-Chinolin und die Orthoderivate desselben im Benzolkerne gerichtet, und zwar bei der hierzu erforderlichen Nitrierung des Chinolins nach den Angaben der Litteratur über Ortho-Nitro-Chinolin gearbeitet. Allerdings wäre hierbei auch zu berücksichtigen gewesen, dafs die Nitrierung des Chinolins und die mittels nascierenden Wasserstoffes zu bewirkende Reduzierung desselben zu einem Amidokörper eine unangenehme und zeitraubende Arbeit ist, so dafs diese ursprüngliche Methode der Darstellung von Amido-Chinolin von Königs[1] vielleicht durch das spätere Verfahren von Bedall und O. Fischer[2] zu ersetzen gewesen wäre. Letztere Chemiker gingen zur Herstellung des Amido-Chinolins von der Chinolinsulfonsäure aus, welche durch Einwirkung von Alkalihydroxyd in Oxychinolin und dieses durch Behandeln mit Chlorzinkammoniak in Amido-Chinolin übergeführt wurde. Es resultiert jedoch bei der Herstellung der Sulfonsäure, namentlich bei einigermafsen stürmisch auftretender Reaktion, leicht die Para-Verbindung, und aus letzterer entstehen dann entsprechend weitere Para-Derivate, eine Beobachtung, welche ich durch die jüngst von H. Reusch und Lellmann[3] publizierten Versuche bestätigt fand. Es kann daher letztere Methode zur Darstellung der Para-Derivate des Chinolins empfohlen werden.

Das durch Nitrieren des Chinolins erhaltene Ortho-Nitro-Chinolin, welches zuvor nach den Angaben von Claus und Kramer[4] durch partielle Fällung sorgfältigst von Para- und Meta-Nitro-Chinolin getrennt war, zeigte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol den konstanten Schmelzpunkt von 89° C. Es ist diese Methode als eine sehr geeignete für Herstellung von Ortho-Nitro-Derivaten und der sich hiervon ableitenden Amido-Derivate des Chinolins zu empfehlen.

---

[1] Berl. Ber. 12, 449.
[2] Berl. Ber. 14, 2573.
[3] Inaug. Dissert. Tübingen 1889.
[4] Berl. Ber. 18, 1243.

Ortho-Amido-Chinolin.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, habe ich mich zu Herstellung des Ortho-Amido-Chinolins durch Reduktion des entsprechenden Nitro-Derivates entschlossen und glaube ich nur noch angeben zu sollen, dafs ich eine Synthese desselben aus Diamidobenzol (Phenylendiamin) hauptsächlich deshalb aus dem Bereiche meiner Versuche gelassen habe, weil einesteils bereits von Skraup und anderen auf diese Weise nur die Bildung von Phenanthrolin bewirkt wurde, anderenteils die Herstellung des Ortho-Phenylendiamins aus Ortho-Nitro-Anilin mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft ist. Aufserdem wollte ich bei meinen Arbeiten gerade das Steinkohlenteerchinolin in hauptsächliche Berücksichtigung ziehen.

Über das Amido-Chinolin selbst erlaube ich mir die Litteratur durch die gemachten Beobachtungen in folgendem noch etwas zu ergänzen. Das nach dem Verfahren von Claus und Kramer erhaltene, 43 Proz. Ausbeute liefernde Ortho-Nitro-Chinolin wurde nach den Angaben von Königs[1] mit Zinn und Salzsäure reduziert. Die Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure ging bei manchen Versuchen weniger gut von statten und schlofs ich mich deshalb dem ersteren Verfahren bei meiner Arbeit an. Nachdem das Doppelsalz des salzsauren Ortho-Nitro-Chinolins mit Zinnchlorür vollständig gelöst bezw. durch den gebildeten Wasserstoff genau nach den früheren Angaben aus dem Reduktionsgemisch verschwunden war, machte ich die entstandene Basis, das Ortho-Amido-Chinolin, durch Natronlauge frei. Das Gemenge war nun mit Wasserdämpfen zu destillieren. Hierbei resultieren zwar in der Regel direkt keine Krystallblättchen, jedoch liefert das Destillat sofort die äufserst empfindliche Reaktion auf Ortho-Amido-Chinolin mit Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung (blutrote Färbung). Ich habe bei dieser Destillation Glasretorten vermieden und nur in Metallretorten gearbeitet und dabei gefunden, dafs die Ausbeute an Ortho-Amido-Chinolin hierdurch eine weitaus gröfsere ist, da auf diese Weise einerseits fast bis zur Trockne abdestilliert werden kann und andererseits es nicht nötig ist, mit grofsen Dampf- und Wassermengen zu arbeiten, was bei der verhältnismäfsig grofsen Löslichkeit des Körpers im Wasser Berücksichtigung verdient. Die Reste des

[1] Berl. Ber. 12, 450.

im Destillate gelösten Amido-Chinolins können noch durch Pikrinsäure ausgefällt werden, und zwar zeigt hierin das Pikrat dieser Basis Analogie mit dem pikrinsauren Naphtalidin. Der orangerote Niederschlag, welcher in kaltem Wasser fast unlöslich ist, geht beim Kochen vollständig in Lösung, scheidet sich aber beim Erkalten in wolligen Flocken wieder ab. Getrocknet und auf ein glühendes Drahtnetz geworfen, verpufft derselbe wie Schiefspulver; in ein Röhrchen eingeschmolzen und erhitzt, zerspringt das Rohr unter heftiger Detonation. Der Körper ist also explosiv durch seinen Gehalt an Pikrinsäure. Verhältnismäfsig leicht löslich ist dieses Pikrat in warmem Weingeist, schwierig dagegen in Äther und Chloroform. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung, des Ortho-Amido-Chinolinpikrats: $C_9H_8N_2 . 2C_6H_3(NO_2)_3O$, liegt zwischen 160 und 161° C. Wird dasselbe mit überschüssiger Kalilauge zur Abscheidung des Kaliumpikrats digeriert, letzteres abfiltriert und das Filtrat der Destillation unterworfen, so wird das Ortho-Amido-Chinolin in schönen weifsen Blättchen wieder erhalten. Es schien indes angezeigt, auf diese Weise das Amido-Chinolin nicht zu gewinnen, wegen der immerhin gefährlichen Manipulation mit pikrinsaurem Kali. Es geht etwas davon mit in Lösung und ist daher Gefahr vorhanden, dafs bei zu starkem Erhitzen eine Explosion erfolgt. Das Amido-Chinolin läfst sich einfacher aus dem Pikrat dadurch gewinnen, dafs man nach dem Digerieren desselben mit Kalilauge mit Äther ausschüttelt, die ätherische Lösung von der Flüssigkeit abhebt, den Äther mit schwefelsäurehaltigem Wasser versetzt und verdunstet. Es geht auf diese Weise das Amido-Chinolin ohne Zersetzung in das schwefelsäurehaltige Wasser über und kann dann mit überschüssiger Natronlauge wieder abdestilliert werden. Wir haben somit in dem Pikrat eine Verbindung, um das Amido-Chinolin bequem aus der wässerigen Lösung zu gewinnen, um so mehr, als es mit Hilfe desselben bei der leichten Zersetzbarkeit des gelösten Amido-Chinolins gelingt, diese Basis direkt als beständiges Salz zu gewinnen. Nach diesen beiden Methoden war das Ortho-Amido-Chinolin in schuppigen, weifsen Blättchen gewonnen worden. Diese Blättchen, längere Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, zeigten den konstanten Schmelzpunkt von 67° C. und ergab eine Elementaranalyse des Körpers Resultate, welche mit der Theorie übereinstimmten. Somit war endlich das nicht mühelos zu erreichende Ausgangsprodukt, das Ortho-Amido-Chinolin, für die weitere Untersuchung gewonnen.

Acet-Ortho-Amido-Chinolin.[1]

Da jetzt ein selbst dargestelltes, reines Ausgangsmaterial zur Verfügung stand, konnte direkt zur Herstellung des Acetylderivates geschritten werden. Hierbei hatte ich die Wahl, ob ich die Acetylirung mit Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid oder Eisessig ausführen wollte. Die Acetylderivate der Amido-Chinoline haben bisher von Seiten der Chemiker nur wenig Berücksichtigung gefunden. Bei dem Para-Amido-Chinolin, welches am zweckmäfsigsten aus Para-Oxychinolin hergestellt wird, stellten sich bei der Acetylierung dieses Körpers bedeutende Schwierigkeiten heraus. Was die Amido-Derivate des Chinolins mit der Amidogruppe im Pyridinkerne anlangt, so hat sich hiermit, und zwar besonders mit der Herstellung des α-Phenyl-Amido-Chinolins, T. Muhlert[2] beschäftigt, dem es zunächst daran lag, Chinolin-Akridine herzustellen. Er gelangte jedoch hierbei zu negativen Resultaten. Ein α-Amido-Chinolin, d. h. ein Chinolin mit der Amido-Gruppe in der α-Stellung im Pyridinkerne, wurde meines Wissens bis jetzt nicht dargestellt. Bei der Acetylierung entschlofs ich mich zunächst zur Anwendung des Essigsäureanhydrids. Es wurden daher Amido-Chinolin und Essigsäureanhydrid in molekularem Verhältnisse (auf ein Mol. Amido-Chinolin ein Mol. Essigsäureanhydrid) am Rückflufskühler im Ölbade 20 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die braune Masse in heifses Wasser eingegossen, die Mischung mit gereinigter Tierkohle längere Zeit gekocht, filtriert und das Filtrat zur Krystallisation bei Seite gestellt. Beim Erkalten schieden sich lange, weifse Nadeln ab, die von der Mutterlauge abgesaugt und abermals umkrystallisiert wurden. Nach dem Abwaschen mit etwas Wasser und Trocknen über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewichte wurde der Schmelzpunkt bestimmt, welcher bei 102,5° C. lag. Um vollständig sicher zu sein, den Körper rein vor mir zu haben, wurde derselbe nochmals aus heifsem Wasser umkrystallisiert und dann, wie oben stehend, verfahren. Der Schmelzpunkt lag wiederum bei 102,5° C.

Dafs in dem erhaltenen Produkte thatsächlich das Acetylderivat des Amido-Chinolins vorlag, bewies die Elementaranalyse.

---

[1] Vorläufige Publikation hierüber Archiv d. Pharm. 1889, p. 548.
[2] Berl. Ber. 20a, 1551.

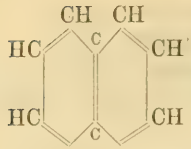
I. 0,157 g Substanz ergaben 0,407 g CO_2 und 0,075 g H_2O.
II. 0,211 g Substanz lieferten 0,574 g CO_2 und 0,109 g H_2O.
III. 0,230 g Substanz ergaben 33,1 ccm Stickstoffgas bei 715,2 mm korr. Barometerstand und 18° C. Temperatur; dies entspricht 0,03592 oder 15,6 Proz. Stickstoff.

Berechnet wurde für $C_{11}H_{10}N_2O$:			Gefunden:
C_{11}	132	70,96 Proz.	70,724 Proz.
H_{10}	10	5,37 „	5,48 „
N_2	28	15,05 „	15,60 „
O	16	8,62 „	
	186	100,00 Proz.	

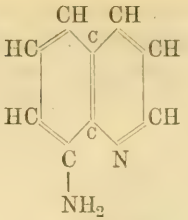
Auch durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Amido-Chinolin in molekularer Menge gelingt es, das Acet-Chinolid darzustellen. Beim Zusammenbringen des Acetylchlorids und des Ortho-Amido-Chinolins tritt eine bedeutende Reaktion unter starker Erwärmung ein und bildet sich zunächst ein braunrotes, flüssiges Produkt. Erwärmt man alsdann am Rückflufskühler einige Zeit bei gelinder Temperatur, so resultiert quantitativ das Acetylderivat, welches man in heifsem Wasser löst und mit Tierkohle entfärbt. Aus dem heifsen Filtrat scheiden sich dann beim Erkalten Nadeln von Acet-Ortho-Amido-Chinolin ab. Der Schmelzpunkt dieses Produktes liegt ebenfalls bei 102,5° C. Endlich versuchte ich noch die Herstellung dieses Acetylderivates mit Eisessig. Ortho-Amido-Chinolin mit der doppelten Gewichtsmenge Eisessig ca. 15 Stunden am Rückflufskühler erhitzt, ergaben eine dunkelbraune Flüssigkeit; dieselbe in heifses Wasser gegossen, die Mischung mit Tierkohle entfärbt, heifs filtriert und zur Krystallisation bei Seite gestellt, scheidet ebenfalls weifse Krystalle von Acet-Ortho-Amido-Chinolin ab. Die Krystalle über Schwefelsäure getrocknet, ergaben gleichfalls den Schmelzpunkt von 102,5° C. Es kann somit sowohl mit Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid, als auch mit Eisessig das Amidoderivat des Chinolins acetyliert werden. Der Prozefs erhellt aus folgenden Gleichungen:

1. $C_9H_6NNH_2 + CH_3COCl = C_9H_6NNH - CH_3CO + HCl.$
2. $2(C_9H_6NNH_2) + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O = 2(C_9H_6NNH - CH_3CO) + H_2O.$
3. $C_9H_6NNH_2 + CH_3COOH = C_9H_6NNH - CH_3CO + H_2O.$

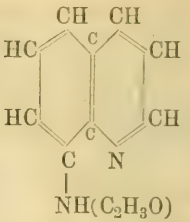
Die Konstitution des nun dargestellten Körpers ergiebt sich aus folgender übersichtlicher Zusammenstellung:



C_9H_7N
Chinolin



$C_9H_6(NH_2)N$
Ortho-Amido-Chinolin



$C_9H_6(NH \cdot C_2H_3O)N$
Acet-Ortho-Amido-Chinolin.

Aus dieser Konstitution ist ersichtlich, dafs das Acet-Chinolid entweder als ein homologes Acet-Anilid in der Chinolinreihe, und zwar mit der Stellung der Amidogruppe im Benzolkerne (Ortho-Stellung), oder als ein Acetamid aufzufassen ist, in welchem ein Wasserstoff der Amidogruppe durch den Chinolinrest ersetzt ist:

$CH_3 — CO \cdot NH_2 =$ Acetamid.
$CH_3 — CO \cdot NH(C_9H_6N)$ Acet-Chinolid.

Eigenschaften. Das Acet-Ortho-Amido-Chinolin (o-Acet-Chinolid) bildet, aus Wasser umkrystallisiert, farb- und geruchlose, bis 12 mm lange, glänzende Nadeln von stark bitterem Geschmack, die auf der Zunge ein brennendes Gefühl verursachen. In Alkohol von 95° ist es sehr leicht löslich, ebenso in Äther, Benzol und Chloroform. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich (ein Teil erfordert ungefähr 2400 Teile Wasser von 17° C.), dagegen löst es sich verhältnismäfsig leicht in heifsem Wasser und alkoholhaltigen Flüssigkeiten. Es schmilzt bei 102,5° C. zu einer fast farblosen, klaren Flüssigkeit. Im Fraktionskolben der Destillation unterworfen, stieg das Thermometer rasch über 300° C., wobei die Substanz unzersetzt überdestillierte, sich schnell in der Vorlage wieder verdichtend. Eine von dem Destillate entnommene Probe ergab ebenfalls wieder den Schmelzpunkt 102.5° C.

In chemischer Hinsicht bemerkenswert ist die ziemlich grofse Widerstandsfähigkeit gegen die meisten Reagentien und der völlig neutrale Charakter der Verbindung. Wird der Körper in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat versetzt, so tritt die bekannte Reaktion (blutrote Färbung) auf Amido-Chinolin nicht ein. Kocht man die Substanz dagegen zuerst mit konzentrierter Schwefelsäure, verdünnt dann mit Wasser und setzt Kaliumbichromat zu, so entsteht sofort der blutrote Farbstoff.

$$2C_9H_6N - NH \cdot CH_3CO + H_2SO_4 + 2H_2O$$
$$= 2(C_9H_6NNH_2)H_2SO_4 + 2CH_3COOH.$$

Analog verläuft die Reaktion bei Anwendung von Kalilauge. Erst durch Kochen mit konzentrierter Lauge (in kalter KOH ist es fast unlöslich) kann der Körper wieder in seine Komponenten, in Amido-Chinolin und essigsaures Kali, zerlegt werden.

$$C_9H_6NN - H \cdot CH_3CO + KOH = CH_3COOK \cdot + C_9H_6N{-}NH_2.$$

Es lag der Gedanke nahe, nachdem das Acetylderivat des Amido-Chinolins dargestellt war, auch das essigsaure Salz desselben herzustellen. Zu diesem Zwecke wurde das Amido-Chinolin mit 50proz. Essigsäure auf dem Wasserbade bei gelinder Temperatur bis zur Trockne eingedampft. Es resultierte eine feste, braune Masse, in der Krystalle nicht zu erkennen waren. Das Ganze wurde in Wasser gelöst, mit Tierkohle zur Entfärbung digeriert und filtriert. Das neutrale Filtrat, bis zur starken Konzentration eingedampft und zur Krystallisation bei Seite gestellt, ergab jedoch ebensowenig, selbst nach längerer Zeit, sichtbare Krystalle. Es wurde alsdann das Ganze auf dem Wasserbade soweit eingedampft, bis ein schwach braunroter, sich harzig anfühlender Rückstand hinterblieb. Derselbe mit heifsem Wasser aufgenommen und filtriert, ergab selbst in stärkster Konzentration keine Reaktion mit H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$. Die neutrale Verbindung des essigsauren Amido-Chinolins mufs sich demnach schon bei Wasserbadwärme verflüchtigen resp. zersetzen. Ein greifbarer krystallinischer Körper war auf diese Weise ebensowenig zu erhalten, als durch Wechselzersetzung von o-Amido-Chinolinpikrat mit essigsaurem Kali. Möglicherweise dürfte der Körper darstellbar sein durch Eindampfen seiner Lösung im Vakuum und eventuelles Trocknen über Schwefelsäure.

Bezüglich der physiologischen Wirkung des Acet-Chinolids sind die diesbezüglichen Versuche zur Zeit noch nicht abgeschlossen, jedoch stelle ich dieselben für spätere Mitteilungen eventuell in Aussicht.

Phtalyl-Ortho-Amido-Chinolin.

(Chinolyl-Phtalimid.)

Im Anschlusse an die vorstehenden Versuche über das Acet-Chinolid liefs ich auch eine Säure der aromatischen Reihe auf das Ausgangsmaterial einwirken. Da die Reaktionsfähigkeit des Phtalsäureanhydrids

sowohl auf Phenole] als auch auf Aminbasen von anderen Chemikern bereits studiert wurde und die bezüglichen Arbeiten in der Regel zu positiven Resultaten führten, wählte ich diese Säure der aromatischen Reihe, um das Homologe des Phtalanils (dem inneren Anhydrid von Phtalsäure und Anilin) aus dem Ortho-Amido-Chinolin herzustellen. Zu diesem Zwecke wurden gleiche Moleküle Phtalsäureanhydrid und Ortho-Amido-Chinolin im Glaskölbchen, nach vorherigem Trocknen und Mischen, erhitzt. Bei einer Temperatur zwischen 85 bis 88° C. trat plötzlich eine heftige Reaktion ein, indem das ganze Gemisch aufschäumte, während sich am oberen kälteren Teile des Kolbens Wassertropfen absetzten. Das Reaktionsgemisch wurde dann noch $1^1/_2$ Stunden im Ölbade auf 130° C. erhitzt. Um den gebildeten Körper rein zu erhalten, wurde folgendermafsen verfahren: Ein Vorversuch hatte ergeben, dafs die neue Verbindung in kaltem und in heifsem Wasser vollständig unlöslich, in Weingeist und Benzol nur sehr schwer löslich ist. Erst durch längeres Behandeln mit heifsem 95proz. Alkohol oder mit heifsem Benzol gelang es, den Körper in Lösung zu bringen. Nachdem das Reaktionsprodukt mit Benzol zerrieben und kurze Zeit damit maceriert war, um das etwa noch anhaftende, unzersetzte Phtalsäureanhydrid zu entfernen, wurde abfiltriert und der Rückstand getrocknet. Das Benzol erwies sich als ein sehr geeignetes, obschon nirgends erwähntes Lösungsmittel für Phtalsäureanhydrid, indem dasselbe schon in der Kälte ziemlich bedeutende Mengen davon zu lösen vermag, ohne den in dem vorliegenden Falle gebildeten Körper, das Chinolyl-Phtalimid, aufzulösen. Nach Verjagung des Benzols wurde die restierende Verbindung in heifsem Alkohol gelöst, die Lösung mit gereinigter Tierkohle entfärbt, heifs filtriert und zur Krystallisation, nachdem der Alkohol etwas abgedampft war, bei Seite gestellt. Schon beim Erkalten des Alkohols fielen kleine weifse Krystalle aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Weingeist und Trocknen über Schwefelsäure den konstanten Schmelzpunkt von 227,5° C. zeigten. Die Resultate der Elementaranalyse bewiesen, dafs die erwartete Verbindung des Phtalyl-Ortho-Amido-Chinolins wirklich vorlag.

I. 0,290 Substanz ergaben 0,787 g CO_2 und 0,093 g H_2O.

II. 0,252 g Substanz lieferten 0,687 g CO_2 und 0,087 g H_2O.

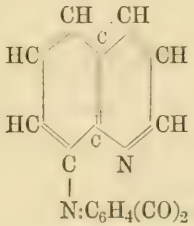
III. 0,244 g Substanz ergaben 23,8 ccm Stickstoffgas bei 716 mm korr. Barometerstand und 18,5° C. Temperatur; dies entspricht 0,02581 g oder 10,58 Proz. Stickstoff.

Berechnet wurde für $C_{17}H_{10}N_2O_2$:			Gefunden:
C_{17}	204	74,453 Proz.	74,35 Proz.
H_{10}	10	3,649 „	3,83 „
N_2	28	10,219 „	10,58 „
O_2	32	11,679 „	
	274	100,000 Proz.	

Der chemische Prozefs bei der Bildung des Chinolyl-Phtalimids erhellt aus nachstehender Gleichung:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}O + H_2N-NC_9H_6 = C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}N-N-C_9H_6 + H_2O.$$

Die Konstitution dieses Körpers ergiebt sich unter Zugrundelegung der Konstitutionsformel des Ortho-Amido-Chinolins (Seite 368) aus nachstehendem Schema:



Aus dieser Konstitution ist ersichtlich, dafs wir den Körper sowohl als Phtalimid des Chinolyls auffassen können, als auch als ein Chinolin in welchem zwei Wasserstoffatome durch den Phtalsäurerest ersetzt sind.

Eigenschaften. Das Phtalyl-Ortho-Amido-Chinolin bildet aus Alkohol umkrystallisiert kleine weifse, flache, glänzende, geruchlose Krystalle, die in der Abdampfschale sich kammförmig ansetzen. In kaltem wie in heifsem Wasser ist es, wie bereits erwähnt, nahezu unlöslich und auf die Zunge gebracht daher ohne jeden Geschmack. Erst durch längeres Kochen mit Alkohol ist es in Lösung zu bringen und kann hieraus wieder mit Wasser in kleinen weifsen Kryställchen abgeschieden werden. Heifses Chloroform und Äther lösen es verhältnismäfsig leicht, in kaltem Äther ist es fast unlöslich. Bemerkenswert ist, analog dem Acet-Chinolid, der neutrale Charakter des Körpers. Wird das Phtalyl-Amido-Chinolin mit konzentrierter Kalilauge behandelt, so tritt alsbald der bekannte an Heringslake erinnernde Geruch von Amido-Chinolin auf und die Lösung ergiebt sofort nach Übersättigung mit

Schwefelsäure und Zusatz von Kaliumbichromat die Identitätsreaktion von Amido-Chinolin (blutrote Färbung).

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.N.C_9H_6 + 2KOH = C_9H_6 - N.NH_2 + C_6H_4<\begin{matrix}COOK\\COOK.\end{matrix}$$

Mit konzentrierter Schwefelsäure kurze Zeit erwärmt, wird der Körper gleichfalls wieder in seine Bestandteile zerlegt; auf Zusatz von Kaliumbichromat tritt daher sofort rote Färbung auf, und nach Übersättigung und Erwärmen mit Kalilauge der für das Amido-Chinolin charakteristische Geruch. Im Fraktionskolben der Destillation unterworfen, geht das Phtalamidochinolin unzersetzt in die Vorlage über und ergeben die entnommenen Krystalle daher den bereits bestimmten Schmelzpunkt von 227,5° C. Mit Schwefelsäure oder Kalilauge behandelt, erhielt ich die vorstehend erwähnte Reaktion des Ortho-Amido-Chinolins. Der Siedepunkt liegt über 300° C.

Nachtrag.

Da mir noch Ortho-Amido-Chinolin zur Verfügung stand, wollte ich es nicht unversucht lassen, die Einwirkung von Schwefelsäure resp. Pyroschwefelsäure hierauf zu studieren. Ich hoffte hierbei, analog wie bei den Aminbasen der aromatischen Reihe, zu einer Sulfonsäure zu gelangen. Im ganzen habe ich allerdings nur zwei Versuche angestellt, die beide nur ein negatives Resultat ergaben. Bei dem ersten Versuche arbeitete ich mit einer Schwefelsäure, welche 10 Proz. Anhydrid enthielt, bei dem zweiten Versuche mit einer solchen mit einem Gehalte von 15 Proz. Anhydrid. In beiden Fällen wurde das Amido-Chinolin mit der dreifachen Gewichtsmenge Pyroschwefelsäure erhitzt. Beim ersten Versuche wurde das vermeintliche Reaktionsprodukt in Wasser gegossen. Es erfolgte jedoch keine Abscheidung von Krystallen bezw. von Sulfonsäure des Amido-Chinolins. Auch beim Verdunsten der sauren Lösung konnten keine Krystalle erhalten werden. Hingegen konnte mit Äther Amido-Chinolin, sowohl aus der Lösung, als auch aus dem Verdampfungsrückstande, nachdem beide durch Natronlauge alkalisch gemacht waren, ausgeschüttelt werden, so dafs auf diese Weise das Amido-Chinolin, wenn nicht in ganz geringer Quantität, unmöglich in eine Sulfonsäure übergeführt worden sein kann. Der zweite Versuch, welcher mit der an Anhydrid reicheren Pyroschwefelsäure ausgeführt wurde, führte unter denselben Verhältnissen zu den gleichen Resultaten. Doch habe ich hier,

um meiner Beobachtung vollkommen sicher zu sein, das Reaktionsprodukt von Pyroschwefelsäure und Amido-Chinolin zunächst mit Baryumcarbonat, nachdem es mit Wasser vorerst verdünnt war, neutralisiert, hierauf abfiltriert und das Filtrat verdunstet. Es hinterblieben keine Krystalle, sondern nur ein brauner Rückstand, welcher in etwas verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Kaliumbichromat versetzt, sich als unverändertes Amido-Chinolin erwies.

Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag, welcher lediglich aus Baryumsulfat und eventuell aus amido-chinolinsulfonsaurem Baryum neben Baryumcarbonat bestehen konnte, wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure digeriert und abermals filtriert. Es resultierte auch hier keine Amido-Chinolinsulfonsäure nach dem Abdampfen. Diese negativen Resultate sollen jedoch durchaus noch nicht den Abschluſs für das Bestreben, Sulfonsäuren des Amido-Chinolins herzustellen, bilden, im Gegenteil werde ich noch weiter in dieser Richtung arbeiten. Jedenfalls muſs hierbei sowohl der Konzentration, als der Temperatur und der Zeitdauer Berücksichtigung geschenkt werden.

Zusammenfassung.

Aus vorliegender Arbeit lassen sich folgende Schlufsfolgerungen ziehen:

I. Zur Herstellung eines Ortho-Nitro-Chinolins und des davon sich ableitenden Amido-Chinolins genügt das Chinolin des Handels (Steinkohlenteerchinolin), wenn es durch das Reinigungsverfahren mittels des Zinkdoppelsalzes von seinen Homologen befreit und rektifiziert wird.

II. Zur Herstellung des Amido-Chinolins können wir zur Zeit das Nitrierungsverfahren nicht umgehen und verweise ich bei der Reduktion auf meine Erfahrungen, die ich sowohl bezüglich der Destillation aus Metallretorten, als auch der Unlöslichkeit des Pikrates gewonnen habe.

III. Das Amido-Chinolin zeigt sich, soweit es sein Acetyl- und Phtalylderivat anbetrifft, ebenso reaktionsfähig als Anilin; es liegt in demselben jedenfalls eine sehr reaktionsfähige, dem Anilin entsprechende Base vor.

IV. Meine allerdings zur Zeit noch nicht ausreichenden Versuche führten zunächst zu keiner Sulfosäure des Amido-Chinolins.

Bern, Laboratorium der Staatsapotheke, Dezember 1889.

Mitteilungen aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.

Über angebliche Oxysulfurete des Kupfers.

Von Dr. Theodor Kliche.

(Eingegangen den 21. VI. 1890.)

Einleitung und Litteratur.

Unter Sulfureten versteht man Verbindungen eines Metalles mit Schwefel, welche basische Eigenschaften zeigen, während wir mit Oxysulfureten diejenige Klasse von Körpern bezeichnen, welche Verbindungen eines Metalles mit Schwefel und Sauerstoff sind, sich also aus Schwefelmetall und Oxyd zusammensetzen.

Die Klasse der Oxysulfurete hat nur wenige Repräsentanten. Es sind uns Oxysulfurete des Calciums bekannt, z. B. 3CaS, CaO, welches sich bei dem Röstprozefs der Sodafabrikation nach dem Leblanc'schen Verfahren bildet. Auch bei der Herstellung der Calciumpolysulfide durch Kochen von Ätzkalk mit Schwefel entstehen, wenn ersterer in reichlichem Überschufs angewendet wird, neben Calciumthiosulfat auch Oxysulfurete, welche sogar krystallisiert erhalten werden können, z. B. $2CaO \cdot CaS_3 + 10H_2O$ und $3CaO \cdot CaS_3 + 14H_2O$.[1] Auch in der Natur findet sich ein Antimonoxysulfuret in roten Krystallen, das Rotspiefsglanzerz, von der Zusammensetzung $Sb_2O_3 2(Sb_2S_3)$, und künstlich wird ein Präparat von derselben Zusammensetzung, der Antimonzinnober, durch Erhitzen eines Gemisches von Antimonchlorid oder Brechweinstein mit Natriumthiosulfat hergestellt. Auch die veralteten Präparate *Hepar-* und *Crocus antimonii* sollen dieses Oxysulfuret enthalten.

Im Jahre 1846 veröffentlichte Pelouze, Münzchemiker zn Paris, Arbeiten über eine neue Methode der Kupferbestimmung auf mafsanalytischem Wege mittels Schwefelnatrium, wobei er den gefällten schwarzen Körper als Oxysulfuret des Kupfers erkannte. In der ersten Arbeit[2] berichtet er folgendes:

„Man glaubte bisher, dafs der Niederschlag, welcher entsteht, wenn man ein lösliches Schwefelalkali in eine warme Auflösung eines Kupfer-

---

[1] Flückiger, Pharm. Chemie 1888, Bd. I, S. 26.

[2] Journ. f. prakt. Chemie 1846, Bd. 37, S. 454 (aufgenommen aus Compt. rend., Bd. XXII, p. 185).

salzes bringt, Kupfersulfid sei. Es ist aber eine Verbindung von Kupfersulfuret mit Kupferoxyd, gebildet aus 5 Äqu. Sulfid und 1 Äqu. Oxyd. Ich wurde zu dieser Untersuchung durch die Beobachtung geführt, dafs zur Ausfällung derselben Menge ammoniakalischen Kupferoxydnitrats eine bei weitem gröfsere Menge Schwefelnatrium bei gewöhnlicher Temperatur, als beim Siedepunkte nötig war, und dafs eine Kupfersolution sich entfärbt, wenn man sie mit darin verteiltem Kupfersulfid kocht, was sich aus der Vereinigung des Sulfurets mit dem Oxyde des Kupfers erklärt. Unabhängig von der Analyse, welche ich mit dieser neuen Verbindung unternahm, habe ich beobachtet, dafs gut gewaschenes Kupfersulfid mit Kupfersulfat gekocht diesem Salze das Oxyd entzieht und die Schwefelsäure frei und rein im Wasser zurückläfst. Die Eigentümlichkeit des Ammoniaks, die blaue Farbe des Kupfersalzes so sehr zu erhöhen, begründet das letztere analytische Verfahren; ich habe aber gefunden, dafs eine noch andere viel wichtigere Eigenschaft desselben hier mitwirken mufs, ohne welche die Bestimmung des Kupfers mittels normaler Schwefelalkalilösung vielleicht gar nicht möglich wäre. Das Ammoniak verhindert nämlich die Fällung der Kupfersalze durch unterschwefligsaure Alkalien. Diese finden sich bekanntlich fast immer in den Schwefelalkalien und erzeugen sich überdies bei der Berührung derselben mit der Luft. Sie sind nur in ungekannten Mengen vorhanden oder bilden und verändern sich überdies jeden Augenblick. Die neutralen oder sauren Kupfersalze werden ebenfalls davon zersetzt, indem sie Kupfersulfuret erzeugen. Ammoniak verhindert nun diese Zersetzung nicht blofs bei den Hyposulfiten, sondern auch bei den Sulfiten und Hyposulfaten. In gleicher Weise verhindert das in genügender Menge vorhandene Ammoniak die Fällung der Kupfersalze durch kohlensaure oder ätzende Alkalien, welche sich auch in den löslichen Schwefelalkalien finden können."

In einer zweiten Abhandlung[1] bespricht Pelouze die Entstehung des Oxysulfuretes ausführlicher:

„Fällt man bei gewöhnlicher Temperatur, so enthält der Niederschlag den Schwefel und das Kupfer zu gleichen Äquivalenten, er ist also CuS. Kocht man diesen gut ausgewaschenen Niederschlag mit verdünnten salpetersauren oder schwefelsauren Kupferoxydlösungen, so entfärben sie sich. Fügt man noch Ammoniak hinzu, so ist die Absorption des Oxydes durch die Schwefelverbindung noch viel schneller und wenn die Menge Ammoniak beträchtlich und das Oxyd im Überschufs vorhanden ist, so ist dieser Niederschlag, wenn die Temperatur nicht über 75° bis 80° gestiegen ist, ein Oxysulfür = 5CuS, CuO von konstanter Zusammensetzung. Man kann hieraus schliefsen, dafs diese Verbindung nicht auf salpetersaures und schwefelsaures Kupferoxydammoniak wirkt.

[1] Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 38, S. 408 (aufgenommen aus Annales de chimie et de physique, Ser. III, Tome XVII.

Erhöht man die Temperatur bis gegen 90° und besser noch gegen 95° bis 100°, so kann dieses Oxysulfür noch eine neue Quantität Oxyd aufnehmen. Es bleibt aber eine gewisse Menge zu Oxydul reduziertes Kupfer in der Lösung, ohne diese zu färben, neben einem oder mehreren Oxysulfüren, was man leicht mit Schwefelnatrium erkennt.

Aus diesen Versuchen geht nun hervor, dafs man ebensowenig bei einer sehr niedrigen als bei einer sehr hohen Temperatur operieren darf. Glücklicherweise ist die Sache leicht zu erledigen. Das Oxysulfür 5CuS, CuO bildet sich schon bei 50° bis 60° und erst bei 80° bis 85° fängt es an auf Kupferoxydammoniak weiter einzuwirken, und man kann es leicht dahin bringen, diese Grenze nicht zu überschreiten; man braucht der siedenden Flüssigkeit nur noch Ammoniak hinzuzufügen, wodurch die Temperatur soweit sinkt.

Der Körper 5CuS, CuO ist eine ganz bestimmte Verbindung; denn unabhängig von der Analyse, die mit Sorgfalt angestellt war, habe ich mich überzeugt, dafs 1,0 Kupferoxyd, um gefällt zu werden, dieselbe Menge Schwefelnatrium bei 60° bis 80°, bei 85° und 90° erfordert, wenn das Kochen nicht zu lange unterhalten wurde; man bedarf fast desselben Volumens; erst nach sehr lange fortgesetztem Kochen mufs man etwas mehr Schwefelnatriumlösung hinzufügen. Jedenfalls scheint es mir am besten zu sein, die Flüssigkeit bei 75° zu erhalten, bei welcher Temperatur sich das Schwefelkupferoxyd 5CuS, CuO sehr schnell bildet. Ich schlage daher vor, die Analysen bei einer Temperatur von etwas mehr als 75° anzustellen."

Gleichfalls im Jahre 1846 berichtete Maumené[1] über andere bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf metallisches Kupfer entstandene Oxysulfurete. Unter dem Titel: „Über das Verhalten der Metalle zur Schwefelsäure" teilt Maumené folgendes mit:

„Wenn Kupfer mit Schwefelsäure erwärmt wird, so bildet sich aufser schwefelsaurem Salze und schwefliger Säure auch jedesmal ein schwarzes, dem Kupferoxyd ähnliches Pulver. Der jüngere Barruel hielt dieses Pulver für Schwefelkupfer. Der pulverige Absatz zeigt zuerst eine hellbraune Farbe, wird allmählich immer dunkler und zuletzt schwarz. Die Analysen zeigten ebenfalls, dafs die Substanz sich kontinuierlich ändert. Bei Beginn der Entwickelung der schwefligen Säure trübt sich die Flüssigkeit und ein hellbraunes Kupfersulfür scheidet sich aus, welches an der Luft im höchsten Grade veränderlich ist. Man gieſst die Mischung in von Luft befreites Wasser, wäscht mit ausgekochtem Wasser in Kohlensäure-Atmosphäre und trocknet im luftverdünnten Raume. Die Analyse ergiebt, dafs die Substanz Kupfersulfür ist. Dies gebildete Sulfür

[1] Annales de chimie et de physique Ser. III, Tome XVIII (auch Journ. f. prakt. Chemie Bd. 40, S. 105).

bleibt nicht lange unverändert, es wird schwarz, und wenn man die Operation nach Verlauf einer gewissen Zeit unterbricht und das Produkt sammelt, so erhält man immer verschiedene Resultate, deren Abänderung man aber leicht übersehen kann. Das Sulfür verbindet sich gleich nach seiner Bildung mit Oxyd und giebt die Verbindung:

$$Cu_5S_2O = 2Cu_2S,\ CuO,$$

geht dann in die Verbindung:

$$Cu_3S_2O = 2CuS,\ CuO$$

über und endlich durch Anlagerung von Oxyd in CuS, CuO:

$$2CuS,\ CuO + CuO = 2(CuS,\ CuO).$$

Wie man leicht einsieht, ist es nicht möglich, eines dieser drei Produkte nach Willkür von konstanter Znsammensetzung zu erhalten. Man mufs der Umwandlung der Produkte durch häufiges Unterbrechen Schritt für Schritt folgen und die erhaltenen Produkte der Reihe nach analysieren. So fand ich nach Entwickelung etwa eines Fünftels der schwefligen Säure: $Cu_5S_2O = 2Cu_2S,\ CuO$. Demnach kann das Kupfersulfür wie das Sulfid eine wirkliche Verbindung mit dem Oxyd eingehen. Nach den Untersuchungen von Pelouze weifs man, dafs das Sulfid mit dem Oxyd eine Verbindung $5CuS,\ CuO$ und noch andere bilden kann. Hier bildet das Sulfür eine Verbindung, die dem von Favre und mir vor einigen Jahren beschriebenen Oxyde $Cu_5O_3 = 2Cu_2O CuO$ analog ist. Nach Entwickelung von etwa zwei Dritteln der schwefligen Säure ist der Bodensatz $Cu_3S_2O = 2CuS,\ CuO$.

Das endliche Produkt hat fast immer die Zusammensetzung: $Cu_2SO = CuS,\ CuO$. Die Bildung des Sulfürs und infolgedessen die von Oxysulfureten findet niemals in sehr grofser Menge statt.

In einer grofsen Reihe von Versuchen, wenn nicht bei allen, bleibt metallisches Kupfer dem Oxysulfuret beigemengt. Man kann dies dadurch vermeiden, dafs man geschmolzenes Kupfer in Wasser gieſst und dieses anwendet. Das Schmelzen hat zugleich den Vorteil, dafs man dadurch die gröfsere Portion einer in Säuren unlöslichen Substanz wegschafft, von der sich auf den Spänen immer mehr oder weniger findet, und die sich dann während der Einwirkung so konzentriert, dafs ihr Gewicht oft $^1/_{20}$ des Oxysulfurets ausmachen kann, so dafs man es mit in Rechnung ziehen mufs.

Um die Bildung von Oxysulfureten zu erklären, wird man annehmen müssen, dafs bei der ersten Einwirkung der Säure auf das Metall dieses Schwefel und Sauerstoff getrennt aufnimmt, um Schwefelmetall und Oxyd zu bilden. Daneben aber findet dann auch noch die gewöhnliche Reaktion unter Bildung von schwefelsaurem Salz und schwefliger Säure statt."

Soweit Maumené. Seine Behauptungen haben durch Spencer Pickering Widerspruch erfahren, welcher sehr eingehend die Reaktion studiert hat und in den Niederschlägen ausnahmslos nur Kupfer und Schwefel, nie aber Sauerstoff fand. Spencer Pickering veröffent-

lichte im Jahre 1878 seine Untersuchungen[1] unter dem Titel: „Die Wirkung der Schwefelsäure auf Kupfer".

Folgende Hauptreaktionen treten hierbei auf:

I. $Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$.

II. $5Cu + 4H_2SO_4 = Cu_2S + 3CuSO_4 + 4H_2O$.

Neben diesen Hauptreaktionen treten noch einige Nebenreaktionen auf, indem die Schwefelsäure auf das gebildete Sulfür weiter einwirkt:

I. $Cu_2S + 2H_2SO_4 = CuS + CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$.

II. $CuS + 2H_2SO_4 = S + CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$.

Der zurückbleibende schwarze Körper enthält stets nur Kupfer und Schwefel, niemals aber Sauerstoff. (§ 2.)

Sobald das Kupfer angegriffen wird, bildet sich zuerst braunes, später bei Zunahme des Niederschlages sich schwarz färbendes Sulfür und wasserfreies Sulfat, während die Schwefelsäure das entstehende Wasser aufnimmt. Im Hals der Flasche und in der Leitungsröhre erscheint eine geringe Schwefelablagerung, jedoch erst, wenn das Kupfer fast oder ganz gelöst ist. Schwefelwasserstoff konnte weder durch vorgeschlagene Silbernitratlösung noch durch mit Bleiacetatlösung befeuchtetes Filtrierpapier nachgewiesen werden. Das gebildete Schwefelkupfer wurde bei 100° getrocknet, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen, um etwa vorhandenen freien Schwefel zu entfernen. Aus der Thatsache, dafs freier Schwefel immer vorhanden ist, auch öfter in höherem Prozentsatz als im Sulfid, wird auf seine völlige Löslichkeit im Schwefelkohlenstoff geschlossen. Im Gegensatz zu Maumené, welcher die leichte Oxydationsfähigkeit des schwarzen Niederschlages betont, erscheinen die dagegen angewandten Vorsichtsmafsregeln unbegründet, nachdem angestellte Versuche ergeben hatten, dafs dieses Schwefelkupfer sich fast gar nicht an der Luft und beim Trocknen oxydiert. (§ 4.)

Die Einwirkung der Säure auf das Metall findet schon bei 19°, jedoch äufserst langsam statt; je höher die Temperatur steigt, desto energischer ist die Einwirkung. Das Verhältnis des gebildeten Sulfürs zum Sulfat beträgt, wenn bei 100° oxydiert wurde, ungefähr 2 : 3. Bei höheren Temperaturen wird weniger Sulfür und mehr Sulfat gebildet und bei 270° entsteht gar kein Sulfür mehr, sondern nur Sulfat. (§ 5.)

Dafs auch Nebenreaktionen eintreten, zeigt der Umstand, dafs in einigen Fällen nicht nur Sulfür, sondern auch Sulfid und sogar freier Schwefel gefunden wurde. Um zu konstatieren, ob diese Körper etwa durch Zersetzung des thatsächlich doch zuerst entstehenden Sulfürs gebildet werden, wurde Sulfür sowohl wie auch Sulfid mit Schwefelsäure behandelt und folgende Zersetzungen gefunden:

I. $Cu_2S + 2H_2SO_4 = CuS + CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$.

II. $CuS + 2H_2SO_4 = S + CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$.

---

[1] Journal of the chemical soc. 1878, Vol. 33 (Transactions p. 112).

Die der ersten Gleichung gemäfse Reaktion trat bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kupfer erst dann ein, wenn alles metallische Kupfer gelöst war, und die der zweiten Gleichung entsprechende gewöhnlich erst, wenn alles Sulfür in Sulfid verwandelt war. (§ 6.)

Was die Art der Entstehung des Kupfersulfürs anbetrifft, so ist die Annahme falsch, dafs es durch etwa auftretenden Schwefelwasserstoff gebildet wird, oder dafs es durch direkte Vereinigung von metallischem Kupfer mit etwa frei gewordenem Schwefel entsteht. Beide Annahmen werden durch mehrere Gründe widerlegt; die letztere auch dadurch, dafs niemals in dem schwarzen Körper freier Schwefel gefunden wurde, so lange noch metallisches Kupfer vorhanden war, sondern erst, wenn das Kupfersulfuret durch die Säure zersetzt wurde. Alle hierüber angestellten Versuche zeigen, dafs dieser freie Schwefel, weit entfernt, die Ursache der Bildung dieser Kupfersulfurete zu sein, im Gegenteil das Produkt ihrer Zersetzung ist, und dafs die Säure nicht eher das Sulfuret angreift, bevor nicht das metallische Kupfer gänzlich verschwunden ist. (§ 7.)

Die geringen, im Halse der Entwickelungsflasche sowie im Leitungsrohr auftretenden Mengen von Schwefel werden, wie schon erwähnt, nur beobachtet, wenn das Sulfuret der weiteren Einwirkung von Schwefelsäure ausgesetzt wird. Da kein Schwefelwasserstoff auftritt, kann auch der Schwefel nicht durch gegenseitige Zersetzung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff entstanden sein. Das Schwefelsublimat ist also jedenfalls durch das Bestreben des Schwefels, an den Wänden des Gefäfses heraufzukriechen, sowie sich mit Gasen oder Dämpfen zu verflüchtigen, erklärt. (§ 12.)

Zum Schlufs wendet sich Pickering gegen Maumené, nachdem er berichtet hat, dafs Berzelius bei der Kupferbehandlung mit Schwefelsäure die Bildung eines schwarzen Körpers erwähnt, welcher „Kupfersulfür zu sein scheint“. Barruel fand auch ein Kupfersulfuret, jedoch scheinen beide keine quantitative Analyse gemacht zu haben. Es erscheint verwunderlich, dafs Maumené nicht erkannt hat, dafs die Zusammensetzung des schwarzen Körpers stets an Kupfer und Schwefel hundert Prozent betrage. Die Erklärung dafür liegt vielleicht in der unverständlichen Stelle,[1] in welcher er sich auf einen „in Säuren unlöslichen Stoff“, den er durch Körnen des Kupfers teilweise auszuscheiden versucht, beruft, der in grofsen Mengen in den Kupferspänen vorkam und der sich in den Kupfersulfureten konzentrierte und dadurch ihr Gewicht um ein Zwanzigstel vermehrte, so dafs letzteres bei den Analysen in Berechnung gezogen werden mufste. Freilich giebt Maumené nicht an, in welcher Weise er dies berechnet hat. Es wird nun auf die Unwahrscheinlichkeit hingewiesen, dafs die Maumené'schen Präparate Kupferoxysulfide gewesen sein sollen. Der einzige Beweis, den Maumené beifügt, ist die Thatsache, dafs Pelouze ein Oxysulfuret 5CuS, CuO erhalten habe. Im übrigen sind die Analysen Maumené's ungenau und der freie

[1] p. 316, Annal. de chimie et de phys. Ser. III, Tome XVIII.

Schwefel ist überhaupt nicht berücksichtigt. Die Bildung von Oxysulfureten bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kupfer wird aber besonders dadurch im höchsten Grade unwahrscheinlich, dafs man annehmen mufs, dafs Kupferoxyd bei Gegenwart von starker Schwefelsäure entsteht und unangegriffen bleibt. Auch die Thatsache, dafs die braune Farbe des zuerst gebildeten Sulfürs später in eine schwarze übergeht, ist kein Beweis dafür, dafs aufser dem Sulfuret sich hier noch ein anderer Körper bildet, und die braune Farbe scheint nur in der äufserst feinen Verteilung ihren Grund zu haben.

Aufser diesen drei auszugsweise angeführten Arbeiten sind, soviel Verfasser weifs, weitere Angaben in der Litteratur über die Oxysulfurete des Kupfers nicht vorhanden.

Eigene Untersuchungen.

I. Vorbemerkungen.

Von den Verbindungen des Kupfers mit Schwefel ist bekanntlich das Sulfür die beständigere, die sich selbst in feuchtem Zustande nur wenig verändert und erst beim Rösten oxydiert und zersetzt wird. Die höhere Schwefelverbindung, das Sulfid, giebt dagegen sehr leicht einen Teil ihres Schwefels ab und ist auch äufserst leicht oxydierbar. Beim Erhitzen an der Luft zersetzt es sich sehr leicht unter Abgabe von Schwefeldioxyd und Schwefeldämpfen. Wird es in einem Glasrohr, durch welches indifferente Gase, wie Stickstoff, Wasserstoff oder Kohlendioxyd, geleitet werden, schnell auf 200° bis 300° und höher erhitzt, so wird Schwefel abgespalten und sublimiert als solcher an dem kälteren Teile des Rohres. Bleibt das Sulfid längere Zeit an der Luft liegen, so schreitet die Oxydation um so schneller fort, je feuchter die Luft ist, der es ausgesetzt wird. Jedoch ist seine Oxydationsfähigkeit je nach der Bereitungsweise verschieden. Das mittels Schwefelwasserstoff aus Kupferoxydlösungen gefällte Sulfid erscheint zuerst als braunschwarzer Niederschlag, welcher sich aber sehr bald grünschwarz färbt. Schon beim Auswaschen bildet sich Kupfersulfat, und zwar um so schneller, je höher die Temperatur des Waschwassers liegt, und ebenso ist die Oxydation beim Trocknen der Höhe der Temperatur entsprechend. Dafs die Farbe des gefällten Sulfids eigentlich eine braune ist und nur durch den Gehalt an Sulfat grün wird, bestreitet Pickering[1] in seiner Arbeit über die Wirkung der Schwefelsäure auf Kupfer. Die Farbenänderung desselben von braunschwarz in grün-

[1] Journ. of the chem. Soc. 1878, Vol. 33, Transact. § 4, Anm.

schwarz erklärt er mit der Annahme, dafs dieser Körper in fein verteiltem Zustande, in welchem er sich während der Fällung thatsächlich befindet, bräunlichschwarz, in dichterem Zustande aber grünschwarz erscheint.

Das Auswaschen des Sulfids hat seine grofsen Schwierigkeiten, da der Körper, sobald die freie Säure oder die Salzlösung durch das Waschen entfernt ist, in den von Spring[1] geschilderten Colloidalzustand übergeht und das Filtrat bräunlich trübe durchläuft. Da sich bei vorliegender Arbeit sehr häufig Gelegenheit fand, Kupfersulfid durch Fällung herzustellen, so wurde sowohl die eben genannte wie auch die fernere Bemerkung gemacht, dafs es beim Auswaschen mit heifsem Wasser kaum möglich war, das Filtrat schwefelsäurefrei zu bekommen. Kupfer liefs sich nach einiger Zeit im Filtrat nicht mehr nachweisen, dagegen war Schwefelsäure immer, wenn auch in Spuren, vorhanden. Dafs übrigens auch beim Auswaschen des Sulfids mit kaltem Wasser Sulfat gebildet wird, zeigt der Umstand, dafs das Filter mehr oder weniger bläulich gefärbt erscheint und nach dem Trocknen durch das Sulfat korrodiert ist.

Thomsen[2] hat nun gefunden, dafs sehr stark verdünnte Kupferoxydlösungen mit der äquivalenten Menge von Schwefelwasserstoff oder Schwefelnatrium nur eine dunkel gefärbte Flüssigkeit geben, die auch nach tagelangem Stehen nicht absetzt. Wird jedoch ein starker Überschufs genannter Fällungsmittel zugesetzt, so tritt die Fällung ein, während das Filtrat, mit Säure versetzt, Schwefel abscheidet. Thomsen fällte daher eine Kupfersulfatlösung in 400 Teilen Wasser mit dem in gleichem Verhältnis in Wasser gelösten doppelten Äquivalent Schwefelnatrium, liefs absetzen, filtrierte die stark gelbe Flüssigkeit, aus welcher durch verdünnte Säuren Schwefel gefällt wurde, ab und fand, dafs der schwarze Niederschlag eine schwefelärmere Verbindung als Sulfid, nämlich Cu_4S_3, war.

Zwei Versuche, der eine mit käuflichem, der andere mit frisch dargestelltem Schwefelnatrium, bestätigten die Angaben Thomsen's vollkommen.

			I. Produkt.		II. Produkt.	
		Berechnet:	Gefunden:			
			1.	2.	1.	2.
Cu_4S_3	Cu	72,41	72,59	71,56	72,50	72,30
	S	27,59	27,08	28,15	27,33	27,79

[1] Spring, Ber. d. d. chem. Ges. 16, S. 1142.

[2] Thomsen, Ber. d. d. chem. Ges., 11. Jahrg. 1878, S. 2043.

Hiernach könnte man, um die Farbenänderung des gefällten Sulfids von braunschwarz in grünschwarz und zugleich die leichte Zersetzbarkeit desselben zu erklären, annehmen, dafs zuerst wirkliches Kupfersulfid von braunschwarzer Farbe gefällt wird, welches sich aber sehr bald in $Cu_4S_3 + S$ zersetzt. Der Körper Cu_4S_3 ist bläulichschwarz und würde derselbe durch den äufserst fein verteilten, aber doch nicht mehr chemisch gebundenen Schwefel die bekannte grünlich-schwarze Farbe annehmen.

Um das sehr leicht oxydierbare Sulfid während des Trocknens vor Oxydation zu schützen, wurde das sorgfältig gewaschene Sulfuret in ein Kölbchen gebracht, in welches mittels eines bis auf den Boden reichenden Rohres gut getrocknetes Kohlendioxyd eingeleitet wurde, während das Kölbchen bis an den Hals in ein auf 100° erhaltenes Paraffinbad eintauchte. Durch die Öffnung des Kölbchens entweicht das mit Wasserdämpfen beladene Kohlendioxyd. In dieser Weise ging das Trocknen ziemlich rasch von statten. Schon beim Kupfersulfid, in bedeutend höherem Mafse aber bei den nach der Methode von Pelouze hergestellten angeblichen Oxysulfureten konnte jedoch die Bemerkung gemacht werden, dafs dieselben, auch wenn sie bis 36 Stunden in diesem Apparate getrocknet worden waren, immer noch Spuren von Wasser enthielten. Die Temperatur wurde deshalb zuerst auf 110°, dann auf 120° und endlich auf 125° erhöht; jedoch auch dann gelang es nicht, das betreffende Präparat wasserfrei zu erhalten. Dieselbe Erfahrung hat, wie sich später herausstellte, auch Raschig[1] mit seinen Schwefelkupferverbindungen gemacht, dafs es nämlich „in den meisten Fällen nicht möglich war, durch Trocknen bei 115° das Wasser aus den Niederschlägen zu vertreiben.“ Sobald eine höhere Temperatur als 125° angewandt wurde, entwich zugleich mit dem Kohlendioxyd auch schweflige Säure. Die Thatsache, dafs Kupfersulfid im Kohlendioxydstrom bei 130° bis 150° unter Bildung von schwefliger Säure zu Sulfür reduziert wird, erwähnt Spencer Pickering[2] und fand sich dieselbe bei mehreren Versuchen bestätigt. Jedenfalls giebt das Kohlendioxyd Sauerstoff ab, während schweflige Säure und Kohlenoxysulfid auftritt, welches letztere bekanntlich bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf siedenden Schwefel in reichlicheren Mengen gebildet wird.[3] Weitere

[1] Raschig, Liebig's Annalen d. Chemie 1885, Bd. 228, S. 12.
[2] Pickering, Ber. d. d. chem. Ges. 1881, 14. Jahrg., S. 2227.
[3] Gorup-Besanez, Anorg. Chemie, Kohlenoxysulfid.

Versuche, das Sulfid bei 150° bis 180° möglichst schnell zu trocknen, bestätigten die schon erwähnte Thatsache, dafs die Oxydation mit der Steigerung der Temperatur Schritt hält. Der Umstand, dafs das Sulfid fast stets Sulfat enthält, erklärt auch die Anwesenheit von Wasser, da bekanntlich das Sulfat 5 Äquivalente Wasser enthält, von welchen 4 Äquivalente bei 100° und das letzte erst über 200° entweicht. Da die Menge des vorhandenen Wassers aber so aufserordentlich gering ist, so wurde das Sulfid sowohl wie auch die anderen Präparate meist im Kohlendioxydstrom in der oben angegebenen Weise bei 110° bis 115°, einzelne Präparate auch über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

Die Analysen wurden in der Weise ausgeführt, dafs das Kupfer als Oxyd und nur ausnahmsweise als metallisches Kupfer durch Fällung mit Zink, der Schwefel aber stets als Baryumsulfat bestimmt wurde. Behufs Oxydation wurden die Sulfurete in den meisten Fällen mit Kaliumnitrat und Natriumcarbonat zusammengeschmolzen, oder mit Brom behandelt. Letzteres Oxydationsmittel ist sehr zu empfehlen, da es die Sulfurete leicht und schnell bei nur sehr geringer Wärme löst, während Kaliumchlorat mit Salzsäure, oder rauchende Salpetersäure, oder auch Königswasser sich wenig eignen, da sie aufserordentlich lange Zeit zur vollkommenen Oxydation des Schwefels brauchen und eine höher gesteigerte Temperatur nicht zulässig ist, da sich dann der Schwefel leicht zusammenballt und der Einwirkung der Oxydationsmittel in viel stärkerem Mafse widersteht.

II. Darstellung und Untersuchung der nach der Methode von Pelouze erhaltenen Präparate.

Pelouze hat seine titrimetrische Kupferbestimmung mit gutem Erfolge angewandt, um den Kupfergehalt der Münzen zu erfahren. Diese Methode, welche ja in allen Lehrbüchern angegeben wird, kann aber niemals in Betracht kommen, wo es sich um eine genaue Bestimmung des Metalles handelt. Dafs sie ungenaue Resultate geben mufs, liegt an der fehlenden scharfen Endreaktion, indem die allerdings farblos gewordene Flüssigkeit noch Kupferoxydul enthält, welches sich bekanntlich in ammoniakalischer Lösung äufsert schnell oxydiert und die Flüssigkeit wieder blau erscheinen läfst. Die Methode ist deshalb von Mohr[1] in der Weise abgeändert worden, dafs er in kalter Lösung

[1] Mohr, Lehrbuch der analyt. Titriermethode, 3. Aufl., p. 429.

mit Schwefelnatrium fällt, wobei das gesamte Kupfer als Sulfid niedergeschlagen wird, während Künzel[1] ebenfalls das ganze Kupfer, aber in der Siedehitze, fällt, so dafs auch das in der entfärbten Lösung enthaltene Oxydul als Sulfür mit in den Niederschlag übergeht. Bei beiden zuletzt genannten Methoden ist es deshalb auch möglich, scharfe Endreaktionen in Anwendung zu bringen und demgemäfs auch recht gute Resultate zu erhalten.

Pelouze findet, dafs der durch Fällung einer heifsen ammoniakalischen Lösung mit Schwefelnatrium entstandene Körper ein Oxysulfuret ist und erhält eben denselben durch Kochen einer ammoniakalischen oder neutralen Kupferoxydlösung mit Sulfid. Es erscheint deshalb zweckmäfsig, zuerst die Entstehung der betreffenden Körper in ammoniakalischer, sodann in neutraler oder saurer Lösung zu besprechen.

1. Entstehung der angeblichen Oxysulfurete in ammoniakalischer Lösung.

Bei der Darstellung dieser Präparate wurde Kupfersulfat, in einzelnen Fällen auch Nitrat, Chlorid oder auch Acetat angewandt, was jedoch für die Zusammensetzung der Körper ohne Einflufs war. Die ammoniakalische Kupferlösung wurde in einem Becherglase auf 75 bis 80° erhitzt und mit frisch bereiteter Schwefelnatriumlösung unter Einhaltung der genannten Temperatur möglichst schnell bis zur Entfärbung titriert. Der nach dem Absetzen schnell dekantierte und gut gewaschene Niederschlag wurde in der oben beschriebenen Weise bei 110 bis 115° im Kohlendioxydstrom getrocknet.

Die Resultate einer ganzen Anzahl verschiedener, nach einander hergestellter Präparate zeigten eine so bedeutende Abweichung von einander, dafs angenommen werden mufste, irgend welche Fehler seien bei der Darstellung der Präparate gemacht. Fehler bei den Analysen waren ausgeschlossen, weil die Analysen von denselben Körpern übereinstimmten. Da nun bei der Herstellung in der farblosen Flüssigkeit Kupferoxydul zurückbleibt, dieses aber durch vielleicht zuviel zugesetztes Schwefelnatrium als Kupfersulfür in den Niederschlag mit übergehen mufste, so schien in nicht genauer Einhaltung der Endreaktion die Fehlerquelle zu liegen und wurde deshalb die Fällung nun im geschlossenen Kolben in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen. Den-

[1] Künzel, Journ. f. prakt. Chemie 88, p. 486.

noch gelang es nicht, unter den verschiedenen so hergestellten Präparaten übereinstimmende Resultate zu erzielen. Die Zusammensetzung des Präparates sollte nach Angabe von Pelouze sein:

$$Cu_6S_5O = 5\,CuS, CuO \begin{cases} 6\,Cu = 68{,}23 \\ 5\,S = 28{,}88 \\ 1\,O = 2{,}89 \end{cases}$$

Berechnet:

Bei den vorliegenden Präparaten schwankte jedoch der Prozentsatz des Kupfers zwischen 69 bis 73 Proz., der des Schwefels von 28 bis 22 Proz.

Da sich im käuflichen Schwefelnatrium öfters Natriumthiosulfat findet, welches unter Umständen Kupferlösungen fällt, selbst aber durch ammoniakalische Kupferoxydlösung zu schwefelsaurem Salz[1] oxydiert wird, so wurde beabsichtigt, die auf diese Weise entstandene Schwefelsäure mit Baryumnitrat auszufällen und so das Thiosulfat zu bestimmen. Eine sehr starke Baryumsulfatfällung führte zu der Vermutung, dafs das Schwefelnatrium sehr stark thiosulfathaltig sei. Auf Zusatz von Salzsäure gab dasselbe jedoch nur eine ganz geringe Trübung; es konnte die bei dem angegebenen Versuche in so grofser Menge auftretende Schwefelsäure also nicht von dem Thiosulfat herrühren.

Während bei den früheren Fällungen das Filtrat unberücksichtigt geblieben war, wurde nun ein Präparat bei 75° durch Fällung einer ammoniakalischen Kupfernitratlösung mittels Schwefelnatrium hergestellt. Das Filtrat enthielt reichlich schwefelsaures Ammon. Ebenso als die Versuche mit ammoniakalischer Chlorid- und später mit Acetatlösung angestellt wurden, traten bedeutende Mengen von Schwefelsäure im Filtrat auf. Letztere mufste also wohl aus dem Schwefel des Kupfersulfurets direkt durch Oxydation entstanden sein.

Um letztere Annahme zu beweisen, wurde frisch gefälltes und gut ausgewaschenes Kupfersulfid mit stark ammoniakalischer Kupfernitratlösung (später bei einem anderen Versuch mit ammoniakalischer Kupferchloridlösung) übergossen und die Flüssigkeit eine halbe Stunde in einer Temperatur von ungefähr 70 bis 80° erhalten. Das Filtrat enthielt reichliche Mengen von Schwefelsäure und der Rückstand hatte eine ähnliche Zusammensetzung, wie die früher durch Fällung entstandenen

[1] O. Loew, Journ. f. prakt. Chemie 18, p. 298.

Präparate. Nach Angabe von Pelouze soll sich eine Kupferoxydlösung beim Kochen mit Sulfid entfärben. Bei dem eben angeführten Versuche, der in offener Schale ausgeführt wurde, geschah dies nicht, ebenso auch nicht, als das Sulfid mit Oxydlösung gekocht wurde. Der Grund hierfür liegt einfach in der schnellen Oxydation des sich bildenden Oxyduls durch die Luft. Bei einer Wiederholung des Versuchs im mit Ventil versehenen Kolben unter Anwendung nicht zu konzentrierter Lösungen trat deshalb auch eine teilweise Entfärbung ein.

Was nun den chemischen Vorgang bei Bildung der angeblichen Oxysulfurete anbetrifft, so giebt Pelouze in seiner Arbeit nicht genauer an, in welcher Weise er sich die Bildung der genannten Körper dachte. Er sagt nur in seiner ersten Abhandlung, dafs „Kupfersulfid mit Sulfat (oder Nitrat) gekocht dem letzteren das Oxyd entzieht und die Schwefelsäure frei und rein im Wasser zurückläfst". Wäre diese Auffassung die richtige, so mufste bei Anwendung von Nitrat oder Acetat nach Aufnahme des Oxyds durch das Sulfid reine Salpetersäure oder Essigsäure zurückbleiben. Dies ist jedoch nicht der Fall, sondern es findet sich auch hier, wie schon erwähnt, stets neben der Salpetersäure oder Essigsäure Schwefelsäure vor. In der zweiten Abhandlung spricht Pelouze ebenfalls von einer „Absorption des Oxydes durch die Schwefelverbindung". Er dachte sich also den Vorgang etwa folgendermafsen:

I. $6\,Cu(NO_3)_2 + 5\,Na_2S = 10\,NaNO_3 + 5\,CuS + Cu(NO_3)_2$,

II. $5\,CuS + Cu(NO_3)_2 + H_2O = 5\,CuS, CuO + 2\,HNO_3$,

oder bei Anwendung von Kupfersulfat:

II. $5\,CuS + 5\,CuSO_4 + H_2O = 5\,CuS, CuO + H_2SO_4$.

Jedoch gäbe diese Formel keinen Aufschlufs über die Entstehung der Schwefelsäure bei Anwendung von Nitrat oder Acetat. Nun bemerkt Pelouze aber selber, dafs „eine gewisse Menge zu Oxydul reduziertes Kupfer in der Lösung, ohne diese zu färben, bleibt". (Natürlich spricht er hier nur von der ammoniakalischen Lösung, denn in neutraler oder saurer Lösung ist die Anwesenheit von Kupferoxydul nicht denkbar.) Über die Entstehung dieses Oxyduls giebt er gar keinen Aufschlufs, und es ist unmöglich, dieselbe, sowie die Entstehung der Schwefelsäure zu erklären, wenn man an der Annahme festhält, dafs das Sulfid das Oxyd absorbiere. Vielmehr kann nach den angeführten Thatsachen die Entstehung der Schwefelsäure nur so gedacht werden, dafs der Schwefel aus dem Sulfuret abgespalten und durch das

Kupferoxyd oxydiert wird, wobei das letztere sich zu Oxydul reduziert. Folgende Gleichungen dürften, wenn hier Oxysulfurete entstehen, den dabei stattfindenden Vorgang ausdrücken:

I. $6Na_2S + 6Cu(NO_3)_2 = 6CuS + 12NaNO_3$,

II. $8Cu(NO_3)_2 + 6CuS + 9H_2O + 18NH_3 = 5CuS,\ CuO + 4Cu_2O + (NH_4)_2SO_4 + 16NH_4NO_3$,

oder bei Anwendung von Kupfersulfat:

II. $8CuSO_4 + 6CuS + 9H_2O + 18NH_3 = 5CuS,\ CuO + 4Cu_2O + 9(NH_4)_2SO_4$.

In einer nachträglich gefundenen Arbeit von Raschig „Über die Einwirkung von Kupferchlorid auf Schwefelmetalle“[1] wird der chemische Prozefs bei der Einwirkung von ammoniakalischer Kupferchloridlösung auf Kupfersulfid und die Entstehung der dabei auftretenden Schwefelsäure ähnlich erklärt. Raschig stellt folgende Gleichung auf:

$$CuS + 7CuCl_2 + 4H_2O = 4Cu_2Cl_2 + H_2SO_4 + 6HCl.$$

Um nun gewichtsanalytisch den Beweis zu liefern, dafs der dem Sulfid entzogene Schwefel thatsächlich als Schwefelsäure in dem Filtrat vorhanden ist, wurde 1,268 reines Kupfersulfat gelöst und kalt mit genau so viel frischer Schwefelnatriumlösung versetzt, dafs das gesamte Kupfer ausgefällt wurde, aber kein Überschufs von Schwefelnatrium vorhanden war. Das angewandte Sulfat entspricht 0,483 Sulfid. Dieses letztere wurde nun, um einen Verlust beim Auswaschen durch Zurückbleiben auf dem Filter zu vermeiden, mit der Natriumsulfat enthaltenden Flüssigkeit zusammen mit einer genau 2 g Kupfersulfat enthaltenden ammoniakalischen Lösung in einem Glasrohr eingeschmolzen und ungefähr fünf Stunden lang auf 125° erhitzt. Hierauf wurde das Rohr geöffnet, das vorhandene Sulfuret abfiltriert und im Filtrat das Kupfer und die Schwefelsäure bestimmt. Die in Lösung befindlichen 2,0 Kupfersulfat enthielten vor dem Erhitzen: 0,506 Kupfer und 0,257 Schwefel, nach dem Erhitzen: 0,509 Kupfer und 0,318 Schwefel, also mehr als vorher: 0,003 Kupfer und 0,061 Schwefel.

Die Gewichtsbestimmung des bräunlich-schwarzen Rückstandes ergab nur einen Gewichtsverlust von 0,056, während das Filtrat doch eine Zunahme von 0,064 an Schwefel und Kupfer zeigte. Der Rückstand wog nämlich 0,427, während er, nach der Zunahme des Sulfates im Filtrat zu urteilen, doch 0,419 hätte wiegen müssen, doch scheint diese

[1] Raschig, Annalen d. Chemie Bd. 228.

Zunahme an Gewicht von der Oxydation des Sulfuretes beim Trocknen herzurühren. Die Analyse des Rückstandes ergab:

Cu	74,71,
S	22,73.

Nun bestand das angewandte Kupfersulfid aus 0,3203 Kupfer und 0,1627 Schwefel, während nach vorstehender Analyse die rückständigen 0,427 Sulfuret 0,319 Kupfer und 0,097 Schwefel enthalten. Der Kupfergehalt war also ziemlich derselbe geblieben, während das Sulfid an Schwefel 0,0657 verlor.

Der zweite Versuch wurde in derselben Weise angestellt. Genau 0,407 Sulfid wurden mit einer 2,149 reines Kupfersulfat enthaltenden ammoniakalischen Lösung eingeschmolzen und sieben Stunden auf 140° erhitzt. Das Sulfid bestand aus 0,2699 Kupfer und 0,1371 Schwefel, die Sulfatlösung aus 0,5437 Kupfer und 0,2761 Schwefel. Nach dem Erhitzen enthält das Filtrat 0,5543 Kupfer und 0,34519 Schwefel, also mehr als vorher 0,0106 Kupfer und 0,069 Schwefel. Der Rückstand beträgt an Gewicht 0,331, also weniger 0,066, und bestand laut Analyse aus fast reinem Kupfersulfür:

Cu	78,07,
S	21,13.

Der Rückstand enthielt also 0,2584 Kupfer und 0,0699 Schwefel. Der Kupfergehalt des angewandten 0,407 Sulfids betrug aber 0,2699, der Schwefelgehalt 0,1371; demnach verlor das Sulfid an Kupfer 0,0115, an Schwefel 0,0671, was mit den im Filtrat mehr gefundenen 0,0106 Kupfer und 0,069 Schwefel genügend übereinstimmt.

Mit beiden vorstehenden Analysen wurde der Beweis geliefert, dafs der Schwefel der entstandenen Schwefelsäure thatsächlich aus dem Sulfid herstammt, zugleich aber auch gefunden, dafs der Kupfergehalt der Lösung, wenn auch in geringem Mafse, zunimmt.

Wurde Kupfersulfid mit ammoniakalischer Oxydlösung im offenen Gefäfse gekocht, so nahm der Kupfergehalt der Lösung ebenfalls zu.

30,0 Kupfersulfat wurden gelöst und reichlich mit Ammoniak versetzt. Dieselben enthielten 9,518 Kupferoxyd. Nach dreistündigem Erhitzen mit ungefähr 4,0 bis 5,0 Kupfersulfid unter Ersatz des Ammoniaks fand sich, nachdem das Filtrat zum Liter aufgefüllt worden und davon 100 ccm abgehoben waren, in diesen 0,965 Kupferoxyd. Das ganze

Filtrat enthielt also 9,650 Kupferoxyd, demnach 0,132 mehr als vor dem Kochen.

Bei dem zweiten Versuche wurden 6,981 chemisch reines Kupferblech in Salpetersäure gelöst, nach erfolgter Lösung mit Ammoniak übersättigt und mit etwa 3,0 bis 4,0 Kupfersulfid drei Stunden gekocht. Vor dem Kochen entsprach das angewandte in Lösung befindliche Kupfer 8,754 Kupferoxyd, nach dem Erhitzen enthielt das Filtrat 8,860 Kupferoxyd, also 0,106 mehr als vorher.

Mit den vorstehenden Analysen dürfte zur Genüge gezeigt sein dafs die Annahme von Pelouze, beim Kochen von Kupfersulfid mit Sulfatlösungen werde den letzteren das Oxyd entzogen und die Schwefelsäure bliebe rein zurück, nicht zutrifft, dafs im Gegenteil der Gehalt an Kupfer im Filtrat zunimmt. Übrigens widerspricht Pelouze seiner eigenen Behauptung, dafs freie Schwefelsäure zurückbleibe, damit, dafs er erwähnt, es bleibe in der entfärbten Lösung Kupferoxydul zurück.

Aus dem vorstehenden wird erhellen, dafs der Vorgang stets der gleiche ist, sei es dafs die Präparate durch Kochen von Kupfersulfid mit Oxydlösungen entstanden sind, sei es, dafs durch Fällung einer Oxydlösung mittels Schwefelnatrium sich zuerst Kupfersulfid gebildet hat, auf welches die ammoniakalische Kupferlösung in der Kälte zwar nicht einwirkt, dagegen in der Wärme die oben beschriebene Wirkung ausübt.

Ein durch Fällen einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung mit Schwefelnatrium bei 90° bis 95° hergestelltes Präparat ergab bei der Analyse etwa die Zusammensetzung $Cu_3S_2O = 2CuS, CuO$.

		Berechnet:	Gefunden: I.	Gefunden: II.
Cu_3S_2O	Cu	70,26	71,03	70,88
	S	23,79	23,06	23,35
	O	5,95		

Der Körper ist schwarz mit einem gelbgrünlichen Farbenton.

Zwei andere in derselben Weise hergestellte Präparate zeigten, obwohl genau dieselbe Temperatur eingehalten wurde, in ihrer Zusammensetzung eine ziemlich starke Abweichung von letzterem Produkte. Da nun die Niederschläge sonst in ganz gleicher Weise behandelt worden waren wie der frühere und dennoch verschiedene Zusammensetzungen zeigten, ja sogar das eine Präparat von genau derselben Zusammen-

setzung war, wie ein bei 75° hergestelltes, so konnte geschlossen werden, dafs die Zusammensetzung der bei einer bestimmten Temperatur hergestellten Körper keineswegs eine konstante sei, sie also nicht allein von der angewandten Temperatur abhänge, sondern dafs auch je nach der Konzentration der betreffenden Kupferoxydlösung die Einwirkung derselben auf das Sulfid eine verschiedene sei. Diese Annahme fand sich denn auch bestätigt.

Bei Anwendung einer 10proz. Kupferoxydlösung enthält das bei 75° gefällte Präparat: Cu 72,92; S 22,43; während eine 5proz. Lösung ein ebenfalls bei 75° gefälltes Präparat von der Zusammensetzung: Cu 70,15; S 25,68; ergab.

Ferner wurde ein bei 75° durch Fällung hergestelltes Produkt von der Zusammensetzung: Cu 68,23; S 28,40; mit überschüssiger ammoniakalischer Kupferoxydlösung drei Stunden auf einer Temperatur zwischen 70° bis 80° erhalten. Der sorgfältig gewaschene und getrocknete Niederschlag hatte eine etwas hellere Farbe als das erste Produkt und zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung:

	Gefunden:	
	I.	II.
Cu	73,96	73,55
S	23,02	23,23.

Auch hier hatte also die Oxydlösung ohne Erhöhung der Temperatur eine weitere Einwirkung ausgeübt. Die Pelouze'sche Behauptung, „dafs, wenn die Temperatur nicht über 75° bis 80° gestiegen, ein Oxysulfür 5CuS, CuO von konstanter Zusammensetzung entstehe, und erst wenn die Temperatur auf 90° bis 95° steige, das Oxysulfür noch eine neue Quantität Oxyd aufnehmen könne", ist somit widerlegt und die von ihm bei 75° gefundene Verbindung 5CuS, CuO also durchaus nicht konstant, sondern die ammoniakalische Kupferoxydlösung greift auch schon bei dieser Temperatur den Schwefel des Sulfurets weiter an und dies geschieht je nach der Konzentration der Oxydlösung mehr oder weniger, bezw. schneller oder langsamer.

2. Entstehung der angeblichen Kupferoxysulfurete in saurer oder neutraler Lösung.

Wird eine verdünnte Kupfersulfatlösung mit Sulfid gekocht, so soll sie sich nach Pelouze entfärben, indem das Sulfid das Oxyd aufnimmt,

und die Schwefelsäure soll rein zurückbleiben. Allein diese Behauptung entspricht nicht den beobachteten Thatsachen.

Es wurde eine halbprozentige Sulfatlösung mit Kupfersulfid eine halbe Stunde gekocht, allein der Kupfergehalt blieb der gleiche und selbst nach einstündigem Kochen zeigte sich keine Abnahme des Sulfats oder eine Entfärbung der Lösung. Die Zusammensetzung des Niederschlages war kaum verändert.

	Berechnet:		Gefunden:	
Kupfersulfid	Cu	66,32	Cu	67,35
	S	33,68	S	32,93.

Der Versuch wurde mit Kupfernitratlösung wiederholt. Hier war der Niederschlag noch weniger verändert: Cu 66,91; S 33,51.

Auch ein Versuch, der mit $^1/_{10}$proz. Sulfatlösung gemacht wurde, ergab keine anderen Resultate: Cu 66,32: S 32,72.

Bei Anwendung stärkerer Lösungen waren die Resultate nur wenig verschieden von den bereits angegebenen, und eine Entfärbung fand ebenfalls nicht statt. Eine 5proz. Lösung, die allerdings beim Kochen nicht ganz genau in derselben Verdünnung erhalten werden konnte, sondern wohl auch konzentrierter wurde, obwohl ab und zu das verdampfende Wasser ergänzt wurde, ergab nach mehrstündigem Kochen mit Sulfid bei der Analyse folgende Zusammensetzung: Cu 68,70; S 30,50.

Es wurden nun Versuche angestellt, ob die Einwirkung bei einer höheren Temperatur eine stärkere ist. Eine 2,017 haltende Kupfersulfatlösung wurde mit dem aus 1,4 Kupfersulfat gefällten Sulfid in einem Glasrohre eingeschmolzen und zwölf Stunden auf 125° erhitzt. Die Lösung zeigte nach dem Erhitzen genau dieselbe Farbe wie vorher, war also keineswegs entfärbt. Das Filtrat enthielt 0,519 Kupfer und 0,330 Schwefel, während die angewandte Sulfatlösung 0,510 Kupfer und 0,259 Schwefel enthielt. Die Zunahme an Kupfer betrug also 0,009, die an Schwefel 0,071.

Die Analyse des bräunlich-schwarzen Rückstandes ergab ein wohl noch Kupfersulfid enthaltendes Kupfersulfür:

	Berechnet:		Gefunden:	
Kupfersulfür	Cu	79,74	Cu	78,28
	S	20,26	S	22,32.

Derselbe Versuch wurde wiederholt und zwar 1,0 Sulfat mit dem aus 2,15 Kupersulfat gefällten Sulfid in neutraler Lösung eingeschmolzen und

vier Stunden auf 130° erhitzt. Das Filtrat enthielt nach dem Erhitzen 0,259 Kupfer und 0,250 Schwefel, während die Kupfersulfatlösung vorher 0,253 Kupfer und 0,128 Schwefel enthielt. Der Kupfergehalt war also um 0,006, der des Schwefels um 0,122 gestiegen. Die Analyse des Niederschlages ergab auch hier ein noch Sulfid enthaltendes Sulfür:

		Berechnet:		Gefunden:
Kupfersulfür	Cu	79,74	Cu	77,35
	S	20,26	S	23,65.

Ein dritter Versuch, bei welchem die Einwirkung bei 130° nur drei Stunden stattgefunden hatte, ergab ein Produkt von folgender Zusammensetzung: Cu 76,82; S 22,11.

Diese Versuche, welche mit neutraler Kupferoxydlösung gemacht wurden, zeigen, dafs auch hier keineswegs eine Absorption des Oxyds durch das Sulfid stattfindet, sondern dafs eine Oxydation des Schwefels aus dem Sulfid eintritt, die allerdings schwächer ist, als bei Anwendung von ammoniakalischer Lösung. In letzterer, welche ja auch als eine Lösung von Kupferoxyd in Ammoniak neben schwefelsaurer Ammonlösung angesehen werden kann, wirkt hauptsächlich der von dem Kupferoxyd leicht abgegebene Sauerstoff oxydierend auf den Schwefel. In der neutralen Lösung dagegen kann eine Sauerstoffabgabe unter Bildung von Kupferoxydul nicht stattfinden (nur bei Anwendung von Kupferchlorid tritt die Reduktion zu Chlorür ein), und mufs deshalb angenommen werden, dafs die thatsächlich, wenn auch schwächer, erfolgte Oxydation der Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft zuzuschreiben ist und dafs die Kupferoxydlösung hierbei nur als Überträger wirkt. Bei beiden letztangeführten Versuchen im zugeschmolzenen Rohre wurde übrigens bemerkt, dafs das mit der Spitze in die Gebläseflamme gehaltene Rohr, sobald das Glas weich geworden war, tief eingezogen wurde, und zwar bei dem letztgenannten Versuche nicht nur von einer Seite, sondern dafs beim Drehen an vier Stellen des Rohres tiefe, bis an die gegenüberliegende Wand reichende Beulen entstanden. Auch hieraus konnte mit Recht geschlossen werden, dafs wohl der ganze Sauerstoff der im Rohre vorhandenen Luft zur Oxydation des Schwefels verbraucht worden war.

In seiner oben schon erwähnten Abhandlung[1] berichtet Raschig, dafs Kupferchlorid in saurer oder neutraler Lösung den Schwefel nicht oder wenig angreift, vielmehr im Gegensatz zu den bisher gefundenen

[1] Annalen der Chemie, Bd. 228.

Resultaten das Kupfer bedeutend stärker angegriffen wird, indem Chlorür gebildet wird, und zwar tritt diese Reaktion um so stärker ein, wenn Körper vorhanden sind, welche das entstandene Chlorür lösen, z. B. Chlornatrium oder Salzsäure. Er vergegenwärtigt den Prozefs durch folgende Gleichung:

$$CuS + CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + S.$$

Der Schwefel bleibt bei diesem Versuch als zusammengeballte schwärzliche Masse zurück. Diese Angaben fanden sich bei einem Versuche, der mit saurer Kupferchloridlösung und Sulfid angestellt wurde, vollkommen bestätigt. In ammoniakalischer Kupferchloridlösung wird dagegen, wie bereits bemerkt, der Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert.

In vorstehendem ist gezeigt worden, dafs in jeder ammoniakalischen Kupferoxydlösung der Schwefel des Sulfids in der Wärme oxydiert wird, indem sich aus dem Oxyd durch Sauerstoffabgabe Kupferoxydul bildet. Eine saure Kupferoxydlösung wirkt auf Sulfid in derselben Weise, nur schwächer, da sie nicht Sauerstoff abzugeben vermag und nur als Überträger des Sauerstoffs der Luft zu wirken scheint. Eine Ausnahme hiervon macht das Kupferchlorid, welches in der eben beschriebenen Weise wirkt, dafs es einen Teil seines Chlors an das Kupfer im Sulfid abgiebt, dieses in Chlorür verwandelt und dadurch selbst zu Chlorür wird, während der Schwefel kaum angegriffen zurückbleibt.

III. Über die wirkliche Zusammensetzung der bei der Pelouze'schen Kupferbestimmungsmethode erhaltenen Sulfurete.

Um zu erfahren, welche Körper bei der Einwirkung der Kupferoxydlösungen auf Sulfid bei höheren Temperaturen entstehen, wurden 25 ccm einer ammoniakalischen Kupfernitratlösung mit 4 ccm einer Schwefelnatriumlösung (von welcher 2 ccm bei gewöhnlicher Temperatur 5 ccm der betreffenden Kupferlösung ausfällten) in einem Glasrohre eingeschmolzen. Die Kupferlösung war also in reichlichem Überschufs vorhanden. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 140° hatte der Niederschlag, welcher vorher tief schwarz gefärbt war, eine braune Farbe angenommen und die Kupferlösung war bedeutend heller geworden. Die Analyse ergab reines Kupfersulfür.

	Berechnet:		Gefunden:			
			I.		II.	
Kupfersulfür	Cu	79,74	Cu	78,55	Cu	79,25
	S	20,26	S	21,00	S	20,69.

Derselbe Versuch wurde wiederholt. Die Resultate waren folgende, wenn die Einwirkung eine Stunde dauerte:

bei 105°	bei 115°	bei 125°	bei 130°
Cu 70,02	Cu 73,77	Cu 75,90	Cu 75,12
S 25,07	S 21,87	S 21,22	S 20,60.

Wenn frisch gefälltes Kupfersulfid mit ammoniakalischer Kupferoxydlösung in Überschufs im zugeschmolzenen Rohre erhitzt wurde, so entstanden folgende Produkte, wenn das Rohr erhalten wurde

bei 125° während einer Stunde:

Gefunden:

I.	II.
Cu 74,96	Cu 74,37
S 21,41	S 21,11,

bei 125° bis 130° während fünf Stunden:

Gefunden:

I.	II.
Cu 77,73	Cu 77,33
S 21,65	S 21,31,

bei 130° bis 140° während einer Stunde:

Gefunden:

I.	II.
Cu 75,47	Cu 75,51
S 21,30	S 21,25,

bei 130° bis 140° während acht Stunden:

Gefunden:		Berechnet als Sulfür:
I.	II.	
Cu 79,11	Cu 79,32	Cu 79,74
S 21,01	S 21,22	S 20,26,

bei 130° während vier Stunden:

Gefunden:		Berechnet als Sulfür:
I.	II.	
Cu 78,67	Cu 78,98	Cu 79,74
S 21,83	S 21,55	S 20,26,

bei 150° während acht Stunden:

Gefunden:

Cu	79,19
S	20,08.

Aus vorstehenden Analysen ist ersichtlich, dafs nicht nur die Höhe der Temperatur, sondern auch die Dauer der Einwirkung von Einfluſs

ist, und dafs bei genügend langer Einwirkung stets Kupfersulfür entsteht. Letzteres ist von kaffeebrauner Farbe, während es sonst eine blaugraue bis schwarze Farbe zeigt. Mit kalter Salzsäure übergossen giebt das Filtrat mit Kalilauge übersättigt eine starke Fällung von gelbem Kupferoxydulhydrat, oder wenn das Filtrat mit Ammoniak übersättigt wird, eine schwach bläulich gefärbte Lösung, welche mit Luft geschüttelt sich schnell tiefblau färbt. Während Kupfersulfür sich sonst sehr schwer und auch nur in heifser Salzsäure schwierig zu Chlorür löst, zeigt das hier in äufserst feiner Verteilung erhaltene eine braune Farbe und löst sich in Salzsäure ziemlich leicht.

Es ergab sich nun, dafs nicht nur das reine Sulfür, sondern sämtliche, teils durch Fällung, teils durch Kochen von Sulfid mit Oxydlösung erhaltenen Präparate mit Salzsäure geschüttelt ein mehr oder weniger reichlich Kupferoxydul haltiges Filtrat geben. Das Oxydulhydrat ist von gelber Farbe, und nur selten erscheint es etwas grünlich gefärbt. Kleine Mengen von Kupferoxydhydrat werden bekanntlich durch die gelbrötliche Farbe des Oxydulhydrates vollkommen verdeckt, und erst gröfsere Mengen von Oxydhydrat bedingen eine grünliche Färbung des Niederschlages.

Da nun alle diese als Kupferoxysulfurete angesehenen Körper dasselbe Verhalten zeigen wie das oben beschriebene Sulfür, und ferner ihre Farbe, je höher der Kupfergehalt steigt, sich mehr und mehr der braunen nähert, so entstand die Vermutung, dafs diese Körper Kupfersulfür enthalten müfsten. Das Auftreten des Kupferoxyduls in der salzsauren Lösung wurde zuerst mit der Annahme erklärt, dafs sich das nach der oben angegebenen Gleichung:

$$8CuSO_4 + 6CuS + 9H_2O + 18NH_3 = 5CuS, CuO + 4Cu_2O + 9(NH_4)_2SO_4$$

entstandene Oxydul teilweise dem Niederschlage beigemengt habe und durch Schütteln mit Salzsäure als Chlorür gelöst werde. Freilich war diese Vermutung ziemlich unwahrscheinlich, da das entstehende Oxydul sich doch sofort in der stark ammoniakalischen Flüssigkeit hätte lösen müssen; trotzdem wurde ein Präparat auf dem Filter mit Ammoniak gewaschen, gab aber nur ein blaues, beim Schütteln mit Luft nicht dunkler werdendes Filtrat. Es hatte sich also nur Oxydsalz und kein Oxydul gelöst. Ferner wurde ein bei 75° mit Schwefelnatrium aus Nitratlösung gefälltes Produkt analysiert, der Rest des Präparates

sorgfältig mit Ammoniak gewaschen und hierauf wiederum analysiert. Die Analyse ergab:

vor dem Waschen:		nach dem Waschen:	
Cu	72,92	Cu	72,63
S	22,96	S	23,27.

Eine Veränderung ist nicht eingetreten und also von der Darstellung herrührendes Kupferoxydul nicht vorhanden. Wurde dagegen ein in gleicher Weise bei 75° hergestelltes Präparat mit kalter Salzsäure gewaschen, so nahm der Kupfergehalt ab, der des Schwefels aber zu. Die Analyse ergab:

vor dem Waschen:		nach dem Waschen:	
Cu	73,18	Cu	70,86
S	24,86	S	27,09.

Als das letztere Produkt noch weiter mit Salzsäure gewaschen wurde, enthielt das Filtrat immer noch Chlorür. Die Zusammensetzung des Rückstandes war: Cu 69,41; S 28,98.

Aus den angeführten Thatsachen wurde geschlossen, dafs kein Kupferoxydul, wohl aber Sulfür in dem Präparat enthalten war, und es erschien demnach sehr fraglich, ob diese Präparate wirklich Oxysulfurete seien. Als solche hätten sie schon durch Salzsäure etwa nach folgender Gleichung zersetzt werden müssen:

$$5CuS, CuO + 2HCl = 5CuS + CuCl_2 + H_2O.$$

Hier blieben aber im Gegenteil auch nach längerem Behandeln mit Salzsäure Körper zurück, die dem von Pelouze gefundenen Oxysulfuret 5CuS, CuO ähnlich zusammengesetzt sind. Die uns sonst bekannten Oxysulfurete des Antimons und des Calciums sind durch Säuren leicht zerlegbar, und hier sollte das Kupferoxyd durch Salzsäure von dem Sulfid nicht losgerissen werden können.

Sämtliche vorstehend beschriebenen Präparate, mit Ausnahme der aus mehr oder weniger reinem Sulfür bestehenden, enthielten, wenn sie auch im Kohlendioxydstrom getrocknet worden waren, stets Spuren von Wasser, und es gelang nicht, die Produkte durch längeres Trocknen vollständig wasserfrei zu erhalten, sondern sie gaben stets im Probierröhrchen erhitzt Wasser ab, wenn auch öfters nur geringe Mengen. Die Produkte schienen beim Erhitzen im trockenen Reagenzglase leicht beweglich und hafteten erst dann fest am Glase, wenn im oberen kalten

Teile des Glases sich Wasserbläschen niederschlugen. Nur bei den aus Sulfür bestehenden Präparaten ergab die Summe der Kupfer- und Schwefelprozente auch ziemlich genau hundert, während bei den anderen mehr oder weniger Wasser enthaltenden Körpern demgemäfs auch die Prozentsumme weniger als hundert betrug.

Dieser Umstand und vorgenannte Bedenken liefsen vermuten, dafs der bei den Analysen fehlende Rest nicht als an das Sulfuret gebundener Sauerstoff betrachtet werden darf, sondern dafs der fehlende Rest sich aus Sauerstoff und Wasser zusammensetzt, so zwar, dafs das sich stets beim Auswaschen und Trocknen bildende Kupfersulfat den entsprechenden Sauerstoff in seiner Schwefelsäure enthält und zugleich ein Äquivalent Wasser, welches erst beim Erhitzen über 200° zu entfernen sein würde, festhält. Diese Oxydationsfähigkeit zeigen alle diejenigen Präparate, die sich in ihrer Zusammensetzung derjenigen des Sulfids nähern, während die Produkte, welche reines oder doch fast reines Sulfür enthalten, gar nicht oxydiert sind und deshalb auch bei 110° wasserfrei erhalten werden können. Dafs die Präparate sämtlich, mit Ausnahme der aus reinem Sulfür bestehenden, Sulfat enthalten, zeigt die sofortige öfters recht starke Blaufärbung des Ammoniaks, wenn sie mit diesem übergossen wurden.

Zur Bestimmung des in ihnen enthaltenen Sulfates wurden folgende Methoden angewandt.

In einem mit Ventil versehenen Kölbchen wurden 100 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, die Flamme entfernt und schnell die abgewogene Menge des Sulfurets hineingeschüttet. Nach fünf Minuten wurde die Flüssigkeit umgeschüttelt und nach dem Absetzen 50 ccm der klaren, über dem Sulfuret stehenden Flüssigkeit abgehoben und die darin enthaltene Schwefelsäure mittels Chlorbaryum bestimmt. Mehrere nach einander mit demselben Präparat angestellte Versuche ergaben jedoch keine genau übereinstimmenden Resultate.

Eine zweite Methode war folgende: In demselben Kölbchen wurden wiederum 100 ccm Wasser zum Sieden gebracht, die Flamme entfernt und mit der abgewogenen Menge Sulfuret zugleich mehrere Stückchen blanken, reinen Eisendrahtes hineingebracht. Unter öfterem Umschwenken blieb die Sulfatlösung mit dem Eisen eine halbe Stunde in Berührung, hierauf wurden 50 ccm der klaren Flüssigkeit abgehoben und möglichst schnell die Eisenoxydullösung mit Kaliumpermanganatlösung titriert. Vier mit demselben Präparate angestellte Bestimmungen zeigten jedoch

ziemlich bedeutende Differenzen, so dafs auch diese Methode nicht brauchbar erschien. Von einer Filtration der abgehobenen 50 ccm der Flüssigkeit mufste abgesehen werden, da sowohl das Filtrierpapier bekanntlich leicht Metallsalze zurückhält, besonders aber deswegen, weil dadurch die Eisenoxydullösung sich schnell oxydieren würde. Da es nun nicht gelang, das Sulfat zu bestimmen, so wurden Bestimmungen des vorhandenen Wassers vorgenommen, um daraus den Sulfatgehalt zu berechnen.

Es wurde ein Präparat durch Fällung einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung bei 75° mittels Schwefelnatrium dargestellt, nach gutem Auswaschen 18 Stunden getrocknet und hierauf analysiert. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzungen:

	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Cu	68,59	68,74	68,78
S	29,03	28,61	29,60

Der Durchschnitt von diesen drei Analysen beträgt also:

Cu	68,70
S	29,08
Rest	2,22
	100,00

Hierauf wurde nach folgender Methode das vorhandene Wasser bestimmt: In einem kurzen Mafs- oder Wiegegläschen wurde die Substanz abgewogen und dasselbe in ein wagerecht liegendes, weites, etwa 20 bis 25 cm langes Rohr eingebracht, an welches mittels eines Kautschukpfropfens ein Chlorcalciumrohr angeschlossen wurde. Das entgegengesetzte Ende des weiten Rohres war zu einer engeren Öffnung ausgezogen, welche mit einem Trockenapparat (Waschflasche mit Schwefelsäure und Chlorcalciumrohr) in Verbindung stand. Nun wurde mittels einer Wasserluftpumpe ein Luftstrom langsam durch Trockenapparat, Rohr und Chlorcalciumrohr gesaugt, während zugleich das im Rohre liegende Präparat sehr langsam erhitzt wurde, bis sämtliches Wasser ausgetrieben war. Nachdem keine Wasserdämpfe mehr auftraten, wurde mit dem Erhitzen aufgehört, der Luftstrom jedoch bis zum völligen Erkalten hindurch gesaugt. Bei vier Bestimmungen des betreffenden Präparates stellten sich folgende Resultate heraus:

	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
H_2O	0,52	0,61	0,49	0,53 Proz.

Im Durchschnitt enthält also das Präparat 0,53 Proz. Wasser. Diesem einen Äquivalent Wasser entspricht aber im Kupfersulfat ($CuSO_4 + H_2O$):

$$\left.\begin{array}{l} 1\,Cu = 63 \\ 1\,S = 32 \\ 4\,O = 64 \end{array}\right\} \text{ oder den 0,53 Proz. Wasser } \left\{\begin{array}{l} 1{,}87\,Cu \\ 0{,}95\,S \\ 1{,}90\,O_4. \end{array}\right.$$

Das gefundene Wasser nebst dem berechneten, zum Kupfersulfat gehörigen Sauerstoff beträgt 0,53 + 1,90 = 2,43 Proz., welche dem oben gefundenen Reste von 2,22 Proz. ziemlich genau entsprechen. Nachdem nun noch der im Sulfat dazu gehörige und berechnete Schwefel von 0,95 Proz. nebst dem Kupfer von 1,87 Proz. von den durch die Analyse gefundenen Prozenten in Abzug gebracht war, ergiebt sich als wahre Zusammensetzung des Präparates, indem das durch Oxydation entstandene Sulfat weggedacht wurde,

$$\left.\begin{array}{l} Cu\ 66{,}83 \\ S\ \ 28{,}13 \end{array}\right\} \text{ oder auf 100 Proz. berechnet } \left\{\begin{array}{l} Cu\ 70{,}38 \\ S\ \ 29{,}62. \end{array}\right.$$

Letztere Zusammensetzung entspricht der Formel $Cu_6S_5 = \left\{\begin{array}{l} Cu\,70{,}37 \\ S\ \ 29{,}63 \end{array}\right.$, somit würde das vorliegende Präparat $= 4CuS + Cu_2S$ sein.

Ein anderes Präparat, welches auch bei 75° aus einer stärkeren Kupfernitratlösung gefällt worden war, ergab bei der Analyse die Zusammensetzung:

	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Cu	70,47	70,85	71,00
S	23,73	23,43	23,02.

Der Durchschnitt der drei Analysen beträgt also:

Cu	70,77
S	23,39
Rest	5,84
	100,00

Bei drei Wasserbestimmungen wurden folgende Resultate erhalten:

	Gefunden:		
	I.	II.	III.
H_2O	1,40	1,66	1,38 Proz.

im Durchschnitt 1,48 Proz. Wasser, welchem $\left\{\begin{array}{ll} Cu & 5{,}18 \\ S & 2{,}63 \\ O_4 & 5{,}25 \end{array}\right\}$ Kupfersulfat entsprechen.

Die gefundene Menge Wasser von 1,48 Proz. nebst dem dazu berechneten Sauerstoff von 5,25 Proz. beträgt zusammen 6,73 Proz., eine allerdings fast um 1 Proz höhere Summe, als der aus der Analyse berechnete Rest von 5,84 Proz. Nach Abzug des zum Kupfersulfat gehörigen Kupfers und Schwefels besteht das Präparat aus:

$$\left.\begin{matrix} \text{Cu} & 65{,}59 \\ \text{S} & 20{,}76 \end{matrix}\right\} \text{ oder auf 100 Proz. berechnet } \left\{\begin{matrix} \text{Cu} & 75{,}96 \\ \text{S} & 24{,}04' \end{matrix}\right.$$

was der Formel $Cu_8S_5 = \left\{\begin{matrix} \text{Cu} & 75{,}90 \\ \text{S} & 24{,}10 \end{matrix}\right\}$ entspricht. Das vorliegende Präparat würde also $2CuS + 3Cu_2S$ zusammengesetzt sein.

Ein drittes Präparat in noch konzentrierterer Lösung erhalten, zeigte die Zusammensetzung:

	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Cu	73,85	73,60	74,27
S	22,91	23,45	23,57

Im Durchschnitt also

Cu	73,90
S	23,29
Rest	2,81
	100,00

Bei drei Wasserbestimmungen ergaben sich folgende Resultate:

	Gefunden:		
	I.	II.	III.
H_2O	0,74	0,85	0,71 Proz.,

im Durchschnitt also 0,76 Proz. Wasser, welchem im Kupfersulfat

Cu	2,66
S	1,35
O_4	2,70

entsprechen. Die Summe der gefundenen Wassermenge und des dazu berechneten Sauerstoffes beträgt $0{,}76 + 2{,}70 = 3{,}46$ Proz., eine um 0,65 Proz. höhere Zahl, als der in der Analyse gefundene Rest von 2,81 Proz. Werden die nach der Analyse berechneten Mengen von Kupfer und Schwefel im gefundenen Kupfersulfat von der Zusammensetzung des Sulfuretes in Abzug gebracht, so bleibt als wirkliche Zusammensetzung des betreffenden Präparates

$$\left.\begin{matrix} \text{Cu} & 71{,}24 \\ \text{S} & 21{,}94 \end{matrix}\right\} \text{ oder auf 100 Proz. berechnet } \left\{\begin{matrix} \text{Cu} & 76{,}46 \\ \text{S} & 23{,}54' \end{matrix}\right.$$

was der Formel $Cu_5S_3 = \left\{\begin{matrix} \text{Cu} & 76{,}75 \\ \text{S} & 23{,}25 \end{matrix}\right\}$ entspricht. Der vorliegende Körper würde somit $2Cu_2S + CuS$ sein.

Aus den vorstehenden Berechnungen ergiebt sich, dafs die von Pelouze als Oxysulfurete bezeichneten Produkte keineswegs solche,

sondern Gemenge von Kupfersulfid mit mehr oder weniger Kupfersulfür sind, deren Mischungsverhältnis durch die Höhe der Temperatur, bei der sie entstanden sind, und durch die Länge der Einwirkungszeit der ammoniakalischen Kupferlösung auf das Kupfersulfid bedingt ist. Nach den vorliegenden Analysen waren bei 75° folgende Mischungen von Sulfid und Sulfür entstanden:

I.	II.	III.
$4CuS + Cu_2S$	$2CuS + 3Cu_2S$	$CuS + 2Cu_2S$
4 : 1	4 : 6	4 : 8

Es braucht kaum erwähnt zu werden, dafs auch jedes andere beliebige Gemenge von Sulfid und Sulfür je nach den obwaltenden Umständen entstehen kann.

Dafs bei 75° oder vielleicht bei 90° in recht konzentrierter ammoniakalischer Kupferoxydlösung durch Fällung mit Schwefelnatrium vielleicht auch reines Sulfür, besonders bei längerer Einwirkung, sich bilden kann, wäre wohl möglich, doch wurde es dabei nicht erhalten sondern erst bei einer höher liegenden Temperatur.

Der chemische Prozefs bei der Einwirkung der ammoniakalischen Kupferoxydlösung auf Kupfersulfid dürfte demnach durch folgende Gleichungen richtig charakterisiert werden:

bei Bildung von $Cu_6S_5 = 4CuS, Cu_2S$:

$$6CuS + 6CuSO_4 + 7H_2O + 14NH_3 = Cu_6S_5 + 3Cu_2O + 7(NH_4)_2SO_4,$$

oder bei Bildung von reinem Sulfür $= Cu_2S$:

$$2CuS + 6CuSO_4 + 7H_2O + 14NH_3 = Cu_2S + 3Cu_2O + 7(NH_4)_2SO_4.$$

In neutraler oder saurer Lösung dagegen wird, wie oben schon gesagt, der zur Oxydation nötige Sauerstoff von der Luft abgegeben, indem das vorhandene Sulfat bezw. Nitrat nur als Sauerstoffüberträger wirkt. Die Gleichung wird demnach sein bei Bildung von Cu_6S_5:

$$6CuS + CuSO_4 + H_2O + 3O = Cu_6S_5 + CuSO_4 + H_2SO_4,$$

und ebenso bei Bildung von Sulfür $= Cu_2S$:

$$2CuS + CuSO_4 + H_2O + 3O = Cu_2S + CuSO_4 + H_2SO_4.$$

Auch ein mittels Natriumthiosulfat gefälltes Sulfid erlitt durch Einwirkung von Kupferoxydlösung dieselben Veränderungen, wie das durch Schwefelnatrium oder Schwefelwasserstoff hergestellte Sulfid. Wurde zu einer kalten Kupfersulfatlösung so lange Natriumthiosulfatlösung getropft, bis die Lösung nur leicht gelblich gefärbt war, so blieb sie in der Kälte noch einige Zeit klar, beim Erhitzen fiel jedoch bald

ein schwarzbrauner Niederschlag, welcher äufserst fein war, so dafs er durch das Filter ging. Wurde aber dem Wasser etwas Salzsäure zugesetzt, so wurde der Niederschlag dichter und liefs sich dann auswaschen. Wurde er mit ammoniakalischer Kupferoxydlösung gekocht, so bildeten sich in der wiederholt geschilderten Weise Gemenge von Sulfid und Sulfür. Wenn einer siedenden Kupfersulfatlösung soviel Natriumthiosulfatlösung zugesetzt wurde, dafs noch Sulfat im Überschufs blieb, so entstand ein Präparat von der Zusammensetzung: Cu 68,52; S 30,25.

Es erscheint demnach ziemlich gewifs, dafs Kupfersulfid, gleichgiltig in welcher Weise es hergestellt wird, bei entsprechender Behandlung mit Oxydlösung die Zersetzung bezw. Umwandlung in Sulfür erfährt.

Eine weitere Einwirkung der Oxydlösung, insbesondere der ammoniakalischen, auf das Sulfür tritt nicht ein. Einige Versuche, bei denen in zugeschmolzenen Rohren stark konzentrierte ammoniakalische Kupferlösungen auf in der angegebenen Weise aus Sulfid entstandenes Sulfür einwirkten, und zwar bei ziemlich hohen Temperaturen (160 bis 170°), liefsen das Sulfür unverändert. Höhere Temperaturen anzuwenden, gelang nicht, da dann die Rohre regelmäfsig infolge des starken Druckes der Ammoniakgase explodierten. Es erscheint auch die Annahme, dafs das Sulfür bei noch höherer Temperatur durch ammoniakalische Kupferoxydlösung zersetzt werden könne, bei der festen Bindung des Schwefels an das Kupfer im Sulfür nicht wahrscheinlich.

IV. Über die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kupfer und über die Zusammensetzung der dabei entstehenden Sulfurete.

In den chemischen Handwörterbüchern wird unter dem Titel „Kupferoxysulfurete“ aufser auf die schon besprochene Arbeit von Pelouze nur auf die in der Einleitung mitgeteilte Arbeit Maumené's hingewiesen. Erst nach Abschlufs vorliegender Untersuchungen fand Verfasser zufällig in den „Jahresberichten über die Fortschritte auf dem Gebiete der reinen Chemie“ (6. Jahrg. 1878, S. 87) eine kurze Bemerkung, wonach Pickering die gleichfalls in der Arbeit[1] mitgeteilte Arbeit über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Kupfer veröffentlicht hat und in derselben den Behauptungen Maumené's widerspricht.

[1] Journ. of the chem. Soc. 1878, Vol. 33 (Transact. 112).

Der chemische Prozefs bei der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Kupfer wird gewönlich durch die Gleichung

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

ausgedrückt. Allein wenn auch Kupfersulfat und Schwefeldioxyd die dabei auftretenden Hauptprodukte sind, so bildet sich doch zugleich ein brauner bis schwarzer Niederschlag. Es müssen also auch noch andere Reaktionen eintreten. Zwar erwähnt Maumené in seiner Arbeit die Bildung von Sulfür und weiterhin die von Oxysulfureten, deren Sauerstoffgehalt steigt, je länger die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Kupfer dauert, allein er giebt keine nähere Erklärung über den hierbei stattfindenden chemischen Prozefs, sondern deutet nur kurz an, dafs man die Bildung der Oxysulfurete wohl nur durch die Annahme erklären könne, dafs das Kupfer den Schwefel und den Sauerstoff getrennt aufnehme, um Schwefelmetall und Oxyd zu bilden. Pickering findet bei seinen Untersuchungen, dafs der Rückstand nur aus Kupfer und Schwefel besteht und niemals Sauerstoff enthält. Im grofsen und ganzen bestätigten sich die Ausführungen Pickering's bis auf wenige Punkte, z. B. die Löslichkeit des abgeschiedenen Schwefels betreffend.

Das zu den Versuchen verwandte Kupfer war sogenanntes Schablonenblech aus reinem Metall, die Schwefelsäure ebenfalls chemisch rein. Das in fingerbreite Streifen zerschnittene Kupferblech wurde in einem geräumigen Kolben mit der vierfachen, in einzelnen Fällen sechsfachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure übergossen und mittels eines Luftofens erwärmt. In den Kork des Kolbens war ein weites rechtwinkelig gebogenes Rohr eingesetzt, welches mit einem zweiten in ein Gefäfs mit verdünnter Kalilauge tauchenden verbunden war. Sobald die Temperatur stieg, trübte sich die farblose Säure und auf dem blanken Blech bildete sich ein hellbrauner Niederschlag, welcher allmählig dichter, zugleich aber auch dunkler wurde, bis er eine schwarze Farbe angenommen hatte. Bei einem Versuch wurde Kupfer in festen Stücken angewandt und hierbei die Beobachtung gemacht, dafs die Farbe des entstehenden Produktes sehr viel langsamer von braun in schwarz überging, was seinen Grund wohl darin hat, dafs die Schwefelsäure das Kupfer in festen Stücken schwerer und langsamer angreift, als das ihr grofse Flächen darbietende Kupferblech, und somit auch die Bildung der Sulfurete weniger schnell vor sich geht. Gleichzeitig mit der

Bildung des Niederschlages tritt Schwefeldioxyd auf und die Flüssigkeit beginnt zu schäumen.

Um das zuerst entstehende hellbraune Sulfuret auf seine Zusammensetzung zu prüfen, wurde bald nach Beginn der Entwickelung von Schwefeldioxyd die Reaktion unterbrochen, die Flüssigkeit langsam in eine grofse, mit kaltem Wasser gefüllte Schale gegossen, das Kupferblech wiederholt mit Wasser abgewaschen, der bräunliche Niederschlag auf dem Filter gesammelt, sorgfältig gewaschen und der Analyse unterworfen. Die Ausbeute war sehr gering, so dafs das Präparat nur zu einer Analyse ausreichte. Es wurde daher derselbe Versuch noch einmal mit frischem Kupferblech gemacht und auch das hierbei erhaltene Produkt analysiert. Beide Analysen ergaben übereinstimmend mit Maumené und Pickering, dafs reines Kupfersulfür vorlag:

	Berechnet:		Gefunden:	
			I. Produkt:	II. Produkt:
Kupfersulfür	Cu 79,74		Cu 79,00	Cu 79,34
	S 20,26		S 21,06	S 20,02.

Nach Maumené soll dasselbe aber an der Luft äufserst veränderlich sein. Allein nur das Gegenteil von dieser Behauptung konnte konstatiert werden, denn es entsprach auch nach längerem Aufbewahren in einem unverschlossenen Gefäfse durchaus der Zusammensetzung nach der ersten Analyse.

Wird der Entwickelungsprozefs des Schwefeldioxyds nicht bald nach dem Beginn unterbrochen, sondern einige Zeit mit dem Erhitzen fortgefahren, so färbt sich der hellbraune Niederschlag stetig dunkler, wird dichter und nimmt an Menge zu. Nachdem etwa ein Drittel des Schwefeldioxyds entwichen, soll nach Maumené der Körper die Zusammensetzung $Cu_5S_2O = 2Cu_2S, CuO$ (mit 79,8 Proz. Cu, 16,2 Proz. S) haben, später $Cu_3S_2O = 2CuS, CuO$ (mit 70,2 Proz. Cu, 23,8 Proz. S) und endlich die Zusammensetzung $Cu_2SO = CuS, CuO$ (mit 72,4 Proz. Cu. 18,4 Proz. S) erreichen. Allein trotz vielfacher Versuche gelang es nicht, diese Körper zu erhalten, vielmehr konnte konstatiert werden, dafs die Produkte auch bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure Kupfersulfür ergeben und dafs erst später der Kupfergehalt stetig abnimmt, während der Schwefelgehalt dem entsprechend steigt.

Um die Zusammensetzung der entstehenden Produkte kennen zu lernen, wurden je 100 g Kupferblech mit 500 g reiner Schwefelsäure

erhitzt. Die Einwirkung vom Beginn der Entwickelung des Schwefeldioxyds an gerechnet, dauerte beim ersten Versuch fünfzehn, beim zweiten dreifsig Minuten, beim dritten vierzig und beim vierten Versuche sechzig bis achtzig Minuten. Hierauf wurde der Kolben geöffnet und nach dem Erkalten die Säure samt dem Bodensatze in eine geräumige Schale mit Wasser gegossen. Hier löste sich das wasserfreie Sulfat und der schwarze Bodensatz wurde auf einem Filter gesammelt und sorgfältig gewaschen. Da das Filter stets in seinen Poren Sulfat zurückhält, wurde es durchstofsen und der schwarze Niederschlag auf einem neuen Filter nochmals sorgfältig gewaschen und im Kohlendioxydstrom bei 105° bis 110° getrocknet. Diese Trockenmethode wurde zuerst deshalb angewandt, weil eine Oxydation des betreffenden Körpers befürchtet wurde, und auch, als sich durch einen Versuch herausstellte, dafs eine solche nicht stattfand, beibehalten, weil der Trockenprozefs viel schneller verläuft als im Trockenschrank. Nachstehend folgen die Resultate der Analysen der vier Präparate:

1. Präparat:

	Berechnet:		Gefunden:		
			I.		II.
Kupfersulfür	Cu 49,74	Cu	79,87	Cu	79,23
	S 20,26	S	20,78	S	21,58.

2. Präparat:

Gefunden:			
I.		II.	
Cu	78,79	Cu	78,47
S	20,44	S	20,38.

Bei dem dritten Präparate war fast alles Kupfer gelöst, als die Einwirkung unterbrochen wurde, und während die ersten beiden Produkte die gleiche Zusammensetzung ergaben, war dieselbe hier eine etwas veränderte:

3. Präparat:

Gefunden:			
I.		II.	
Cu	78,53	Cu	78,16
S	22,31	S	21,90.

Bei dem vierten Versuch war schon einige Zeit vor der Unterbrechung kein Kupfermetall mehr wahrgenommen worden. Der Körper zeigte bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

4. Präparat.

Gefunden:

Cu	75,94
S	23,01.

Diese Zusammensetzung entspricht etwa $Cu_5S_3 = CuS, 2Cu_2S = \begin{cases} Cu\ 76{,}65 \\ S\ 23{,}35. \end{cases}$

Wurde dieser Körper noch eine halbe Stunde weiter erhitzt, dann gewaschen und analysiert, so war der Prozentsatz des Kupfers viel geringer geworden, der des Schwefels aber bedeutend gestiegen:

Gefunden:

I.		II.	
Cu	70,22	Cu	70,53
S	28,98	S	29,02.

Diese Zusammensetzung entspricht etwa $Cu_6S_5 = 4CuS, Cu_2S = \begin{cases} Cu\ 70{,}27 \\ S\ 29{,}73. \end{cases}$

Bei einem neuen Präparat, welches ebenfalls etwa eine Stunde nach Lösung des Kupfers noch erhitzt worden war, ergab die Analyse:

Cu	69,12
S	29,34,

also auch der Zusammensetzung $4CuS, Cu_2S$ ziemlich entsprechend.

Da bei Herstellung der beiden letzten Präparate bemerkt wurde, dafs an dem von der Flüssigkeit freien Teile des Kolbens sowie im Leitungsrohr ein leichter gelber Belag von Schwefel sich bildete, so lag die Vermutung nahe, dafs die entstandenen Körper freien Schwefel enthielten, welcher teilweise durch die Dämpfe mitgerissen wird. Sie wurden deshalb sorgfältig mit rektifiziertem Schwefelkohlenstoff gewaschen; aber weder nach Verdampfung des Schwefelkohlenstoffes blieb Schwefel zurück, noch war die Zusammensetzung des Rückstandes eine andere geworden. Es mufste also eine chemische Bindung des Schwefels angenommen werden.

Die vorstehenden Analysen zeigen, dafs, solange metallisches Kupfer vorhanden ist, der braune oder schwarze Körper Sulfür ist. Die Farbenänderung hat nur darin ihren Grund, dafs der Niederschlag dichter und grobkörniger wird. Das in gröfseren Mengen gebildete Sulfat erscheint als grünlicher Körper dem Niederschlage beigemengt und mufs durch sorgfältiges Waschen entfernt werden. Es erscheint wichtig, hier nochmals zu konstatieren, dafs ebensowenig beim Waschen mit heifsem oder kaltem Wasser, wie beim Trocknen an der Luft oder im Kohlendioxydstrom eine Oxydation dieses Sulfuretes wahrgenommen werden konnte. Bei den beiden letzten Präparaten erschien, wenn sie trocken auf das

Filter gebracht und mit Ammoniak übergossen wurden, das Filtrat sofort ein wenig blau gefärbt, es mochten also Spuren von Sulfat vorhanden sein, welches seinen Ursprung wohl von dem bedeutend leichter als Sulfür oxydierbaren Sulfid, das in diesen Körpern vorhanden ist, herleitet. Nun ist allerdings die Oxydationsfähigkeit eines durch Fällung mittelst Schwefelwasserstoff erhaltenen Sulfides eine bedeutend stärkere, aber immerhin zeigen die hier auftretenden Spuren von Sulfat, dafs auch dieses Sulfid oxydationsfähiger ist als Sulfür.

Unter den angegebenen und verschiedenen anderen Versuchen, die angestellt wurden, fand sich nicht ein Produkt, welches als Oxysulfuret angesehen werden konnte, und es erscheint wirklich unerklärlich, wie Maumené die oben erwähnten Formeln aufstellen konnte. Betrachtet man nämlich die prozentische Zusammensetzung der von ihm gefundenen Körper:

1. Cu_2S = Cu 79,7 = $Cu_4 : S_2$
   S 20,3,
2. Cu_5S_2O = Cu 78,4 = $Cu_5 : S_2$
   S 16,5,
3. Cu_3S_2O = Cu 70,2 = $Cu_3 : S_2$
   S 23,8,
4. Cu_2SO = Cu 72,4 = $Cu_4 : S_2$
   S 18,4,

so bemerkt man, dafs der Schwefelgehalt beim zweiten Präparat im Verhältnis zum Kupfer niedriger ist als im ersten Präparat, beim dritten aber bedeutend höher ist, um endlich beim vierten wieder in demselben Verhältnis zum Kupfer zu stehen, wie beim ersten Produkt. Ist schon dieses Auf- und Niederschwanken des Schwefelgehaltes höchst unwahrscheinlich, so erscheint folgender Umstand doch noch schwerer glaublich. Man müfste nämlich, wenn diese Körper Oxysulfurete wären, annehmen, dafs heifse konzentrierte Schwefelsäure nicht imstande sei, das Kupferoxyd von dem Sulfuret zu trennen und zu lösen, oder gar mit Maumené an die gesonderte Bildung von Schwefelmetall und Oxyd in der heifsen Säure glauben.

Der bei den Maumené'schen Analysen fehlende Rest läfst sich also nur übereinstimmend mit Pickering durch die Annahme erklären, dafs ersterer unreines Kupfer anwandte, eine Vermutung, die er selbst durch eine ziemlich unverständliche Bemerkung in seiner Arbeit bestätigt, indem er von „einer in Säuren unlöslichen Substanz, welche sich auf

den Kupferspänen findet und in den Oxysulfureten (bis $^1/_{20}$ ihres Gewichts) konzentriert", spricht.

Was nun den chemischen Vorgang bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kupfer anbetrifft, so giebt Maumené dafür gar keine nähere Erklärung. Pickering stellt für die Bildung des Sulfates und des Schwefeldioxyds die bekannte Gleichung:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O,$$

und für die Bildung des Kupfersulfurets die Gleichung:

$$5Cu + 4H_2SO_4 = Cu_2S + 3CuSO_4 + 4H_2O$$

auf.

Die Meinung, dafs das Sulfuret durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff entsteht, ist durchaus unhaltbar, da sich in keinem Falle letzteres nachweisen liefs. Hätte sich bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Kupfer aber Schwefelwasserstoff gebildet und wäre derselbe auch in seiner Hauptmenge mit dem Kupfer in Verbindung getreten, so hätten doch Spuren sich bemerkbar machen müssen. Der Ansicht, dafs freier Schwefel, welcher durch Reduktion der Schwefelsäure entstanden gedacht wird, sich mit dem Kupfer verbinden soll, einer Ansicht, die von Calvert und Johnson aufgestellt wurde, stimmt Pickering nicht zu, da er die Entstehung von freiem Schwefel durch Reduktion der Schwefelsäure mittelst nascierenden Wasserstoffs, noch mehr aber seine Verbindung mit dem metallischen Kupfer für unwahrscheinlich hält. Er nimmt inbetreff der Bildung des Sulfurets an, dafs die Schwefelsäure durch das Kupfer unter Bildung von Sulfür zersetzt wird, allein er macht keine näheren Angaben, wie er sich den Vorgang denkt. Die Ansicht von Calvert und Johnson sucht er mit einem Experiment zu widerlegen, indem er eine gewogene Menge Schwefel zu der angewandten Schwefelsäure und dem Metall brachte und nach Beendigung des Versuchs konstatieren konnte, dafs weder der Schwefel bedeutend vermindert, noch das Sulfuret an Gewicht zugenommen hatte. Allein dieser Beweis erscheint nicht zutreffend, denn die Fähigkeit des Schwefels, sich mit Kupfer zu verbinden, ist natürlich im Momente der Abscheidung aus einer Verbindung eine wesentlich andere, als die von gefälltem oder sublimiertem Schwefel, wie das ja die Erfahrung bei fast allen Elementen *in statu nascendi* zeigt. Auch mit der Thatsache, die Pickering anführt, dafs nämlich vor vollständiger Lösung des Kupfers kein freier Schwefel auftritt, sondern nur Kupfersulfür gebildet wird, vermag er nicht die Annahme der Schwefelbildung zu widerlegen. Da nämlich die Thatsache

unbestritten ist, dafs das Kupfer auf die Schwefelsäure reduzierend wirkt (wie schon die Bildung des Schwefeldioxyds zeigt), so mufs eben nur an der Berührungsstelle des Kupfers mit der Säure die Reduktion eintreten, und der *in statu nascendi* befindliche Schwefel wird sofort mit dem vorhandenen metallischen Kupfer sich zu Kupfersulfür vereinigen. Nach den vorliegenden Versuchen geht die Bildung des Kupfersulfürs unzweifelhaft in der Weise vor sich, dafs die Schwefelsäure durch das metallische Kupfer bis zum Schwefel reduziert wird und dieser allerdings nicht frei erscheint, sondern sich sofort mit dem Metall vereinigt, zumal der Schwefel eine bedeutende Affinität zum Kupfer besitzt. Ob bei diesem Prozefs zuerst Wasserstoff entsteht, welcher seinerseits reduzierend wirkt, erscheint fraglich. Diesem Vorgange würden etwa folgende Gleichungen entsprechen:

1. $3Cu + 3H_2SO_4 = 3CuSO_4 + 3H_2$,
2. $3H_2 + H_2SO_4 = 4H_2O + S$,
3. $2Cu + S = Cu_2S$,

oder zusammengezogen:

$$5Cu + 4H_2SO_4 = 3CuSO_4 + 4H_2O + Cu_2S.$$

Ein diesem Vorgange analoger Prozefs tritt ja bei der Einwirkung von starker Schwefelsäure auf Zink ein, wobei dieselbe durch den nascierenden Wasserstoff ebenfalls reduziert wird und dem entweichenden Wasserstoff sich auch Schwefelwasserstoff beimengt, da in diesem Falle eine Bildung von Schwefelzink ausgeschlossen ist.

Sobald sämtliches Kupfer von der Schwefelsäure gelöst ist, hört die Bildung von Schwefel aus der Schwefelsäure auf und die überschüssige Säure wirkt auf das Sulfür weiter ein. Diese Einwirkung wird ganz richtig durch die beiden Gleichungen:

$$Cu_2S + 2H_2SO_4 = CuS + CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O,$$
$$CuS + 2H_2SO_4 = S + CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

charakterisiert, und zwar treten beide Reaktionen zu gleicher Zeit ein, nicht, wie Pickering angiebt, nach einander, so dafs also die zweite erst dann beginnen würde, wenn die erste beendet ist. Wäre seine Ansicht die richtige, so dürfte der Schwefelbelag im oberen Teile des Kolbens und im Leitungsrohr nicht gleich nach Lösung des Kupfers erscheinen, sondern erst, nachdem sämtliches Sulfür in Sulfid verwandelt ist, und es müfste ein nach dem Auftreten des Schwefelbelages erhaltenes Produkt stets einen höheren oder mindestens gleichen Prozent-

gehalt an Schwefel zeigen, als ihn das Sulfid besitzt; denn dann dürfte ja kein Sulfür mehr vorhanden sein und der Niederschlag nur aus Sulfid bezw. Sulfid und Schwefel bestehen. Allein dies ist nicht der Fall. Die Zusammensetzung des schwarzen Körpers zeigt nur in sehr seltenen Fällen auch bei längere Zeit fortgesetztem Erhitzen einen höheren Schwefelgehalt als das Sulfid, während doch der Schwefelbelag, gleich nachdem das Metall gelöst ist, auftritt und bei einzelnen Versuchen sich in geringer Menge schon vorher zeigt.

Unter einer ganzen Anzahl von Präparaten, die hergestellt wurden, befanden sich nur zwei, bei denen der Schwefelgehalt ein besonders hoher war. Beide waren erhalten worden durch Erhitzen von 100 g Kupferblech mit 600 g Schwefelsäure, und zwar hatte letztere längere Zeit nach Lösung sämtlichen Kupfers weiter eingewirkt:

Präparat A enthielt:

	I.		II.
Cu	67,19	Cu	67,51
S	32,17	S	32,40.

Präparat B enthielt:

	I.		II.
Cu	64,04	Cu	64,51
S	36,98	S	36,66.

Das erstere Produkt ist fast reines Sulfid $\left(CuS = \begin{cases} \text{Cu } 66{,}32 \text{ Proz.} \\ \text{S } \ \ 33{,}68 \text{ Proz.} \end{cases}\right)$, während das letztere etwa 3 Proz. mehr Schwefel als das Sulfid enthält. Das zweite Präparat wurde deshalb in einem Kölbchen wiederholt mit Schwefelkohlenstoff dekantiert und sorgfältig auf dem Filter gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterliefs. Das gesamte Filtrat liefs beim Verdampfen jedoch nur einen äufserst schwachen Anflug von Schwefel zurück. Der Schwefel hatte sich also nicht gelöst. Dieser Umstand sollte jedoch bald seine Erklärung finden.

Wie schon bemerkt, zeigte bei Herstellung aller Präparate, die noch über die Lösung des Kupfers hinaus erhitzt wurden, der obere Teil des Kolbens und das Leitungsrohr einen Anflug von Schwefel. Dieser Belag erklärt sich dadurch, dafs die einzelnen Partikelchen des nach der oben gegebenen Gleichung entstandenen freien Schwefels durch das Schwefeldioxyd und die Wasserdämpfe mitgerissen werden und sich an Gefäfs und Rohrwandungen anlegen. Bei dem Präparat B war der

Belag im Leitungsrohr besonders stark, etwa 6 bis 8 cm lang, 1 mm stark und so dicht und zusammenhängend, dafs er aus dem Rohr in einzelnen Stücken herausgespült werden konnte. Er wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und wog 0,126. Er erschien amorph und von sehr hellgelber Farbe. Mit Schwefelkohlenstoff längere Zeit behandelt, löste er sich gar nicht, als er jedoch in einem trockenen Reagenzglase eine Viertelstunde lang im Paraffinbade auf 125° bis 130° erhitzt worden, zusammengeschmolzen und dann erkaltet war, löste er sich schnell und vollständig in Schwefelkohlenstoff auf. Nun wurde das Präparat B in derselben Weise behandelt, um den freien Schwefel löslich zu machen. Während dasselbe vor dem Erhitzen auf 125° bis 130° eine dunkelgraue Farbe hatte, erschien es nachher blauschwarz. Nach dem Erkalten wurde es mit rektifiziertem Schwefelkohlenstoff behandelt, sorgfältig gewaschen und das Filtrat verdampft. Es enthielt 2,882 Proz. Schwefel des angewandten Sulfurets. Der Rückstand bestand jetzt aus: Cu 66,10, S 34,33.

Der hier bei der Zersetzung auftretende Schwefel ist also unlöslich, und Pickering zieht in § 4 seiner Arbeit eine falsche Schlufsfolgerung, wenn er annimmt, dafs der freie Schwefel, welcher in den über die Lösung des Kupfers hinaus erhitzten Präparaten sogar auch in höherem Prozentsatz als im Sulfid vorhanden sein kann, in Schwefelkohlenstoff löslich sein mufs. Die Analyse und das Experiment zeigten, dafs der Schwefel im Gegenteil vollständig unlöslich ist und erst durch Schmelzen und langsames Erkaltenlassen wieder in die lösliche Modifikation umgewandelt werden kann.

Berthelot[1] hat nun behauptet, dafs der Schwefel als unlöslicher aus Verbindungen austritt, in welchen er positiver Bestandteil ist, wie z. B. im Chlorschwefel oder in der unterschwefligen Säure, als löslicher dagegen aus Verbindungen, in denen er negativer Bestandteil ist, wie z. B. im Schwefelwasserstoff, in Schwefelalkalien u. s. w. Cloëz[2] dagegen fand, dafs auch Chlorschwefel, durch Wasser zersetzt, nicht immer unlöslichen Schwefel giebt und aus Schwefelwasserstoff durch Elektrolyse auch unlöslicher Schwefel erhalten wird. Dem gegenüber erklärt Otto,[3] dafs mit ziemlicher Gewifsheit anzunehmen ist, dafs der

[1] Berthelot, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 72, p. 193.
[2] Cloëz, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 74, p. 266, und Bd. 78, p. 241.
[3] Otto, Lehrbuch d. anorg. Chem. 1863, Schwefel, p. 496.

Schwefel als unlöslicher auftritt, sobald die Ausscheidung in sauren Flüssigkeiten erfolgt, als löslicher aber in alkalischen. Diese Ansicht wird durch die Thatsache, dafs der hier auftretende Schwefel unlöslich ist, bestätigt, und damit wäre auch erklärt, weshalb bei den früher hergestellten Präparaten, die doch auch freien Schwefel enthalten mufsten, niemals solcher durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen wurde.

Es wurden nun zwei der früheren Präparate mit einem Schwefelgehalt von ungefähr 29 Proz. eine halbe Stunde auf 125° erwärmt und dann mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Die Körper gaben aber auch jetzt keine Spur von Schwefel an das Lösungsmittel ab. Letzterer mufste also an das Kupfer chemisch gebunden sein. Da nun in der Säure kein freies Kupfer mehr verhanden war, eine Abscheidung von freiem Schwefel aber thatsächlich erfolgt ist, man auch nicht wohl annehmen kann, dafs derselbe vollständig durch die Dämpfe mitgerissen wird, sondern teilweise auch im Niederschlag zurückbleiben mufs, so kann sich derselbe nur mit dem noch vorhandenen Sulfür wieder vereinigen, um Sulfid zu bilden. Dafs diese Bildung schon in der Schwefelsäure erfolgt, ist nicht recht wahrscheinlich, es mufs vielmehr angenommen werden, dafs der Schwefel dem Sulfür hier nur mechanisch beigemengt ist, sich aber beim Erwärmen des trockenen Produktes auf 125° bis 130° mit demselben chemisch zu Sulfid vereinigt. Darauf scheint auch der Umstand hinzudeuten, dafs das vorher grauschwarze Präparat nach dem Erwärmen eine mehr oder weniger blauschwarze, an den Kupferindig erinnernde Farbe annimmt. Die Entstehung des Sulfides erfolgt also in der Säure nach der Gleichung:

$$Cu_2S + 2H_2SO_4 = CuS + CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O,$$

beim Erhitzen des trockenen Sulfürs und Schwefels aber einfach folgendermafsen:

$$Cu_2S + S = 2CuS.$$

Folgender Versuch bestätigt übrigens diese Ansicht. Ganz fein verteiltes braunes Kupfersulfür (wie es bei den Versuchen im Bombenrohr durch Einwirkung ammoniakalischer Kupferoxydlösung auf Sulfid erhalten wurde), mit der um Sulfid zu bilden äquivalenten Menge gefällten Schwefels aufs innigste gemischt, bis das Gemenge eine hellbraune Farbe zeigt und gleichförmig erscheint, wurde in einem Reagenzglase eine Viertelstunde lang im Paraffinbade auf 125° erhitzt. Das nun nicht mehr hellbraune, sondern blauschwarze Pulver wurde mit

Schwefelkohlenstoff gewaschen und der Analyse unterworfen. Es war Kupfersulfid entstanden. Hierdurch findet die Ansicht, dafs Sulfür mit Schwefel in feiner Verteilung beim nicht zu starken Erwärmen sich in Sulfid umsetzt, ihre Bestätigung. Zugleich ist damit die Erklärung für die Thatsache gegeben, dafs die vorgenannten Präparate selbst nach dem Erwärmen keinen Schwefel an den Schwefelkohlenstoff abgeben.

Vorliegende Untersuchungen über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Kupfer ergeben also, dafs der chemische Prozefs nach folgenden Gleichungen verläuft:

$$6Cu + 6H_2SO_4 = Cu_2S + SO_2 + 4CuSO_4 + 6H_2O.$$

Nach Lösung des Kupfers aber wird das Sulfür zu Sulfid und dieses zu Schwefel zersetzt:

$$3Cu_2S + 6H_2SO_4 = Cu_2S + CuS + S + 3CuSO_4 + 3SO_2 + 6H_2O.$$

Der Rückstand besteht also je nach der Dauer der Einwirkung aus verschiedenen Mengen von Sulfür, Sulfid und Schwefel, und bei besonders langem aber nicht zu starkem Erhitzen aus Sulfid und Schwefel.

Schlufsübersicht.

Vorliegende Untersuchungen ergaben kurz zusammengefafst folgende Resultate:

1. Bei der Einwirkung von ammoniakalischer Kupferoxydlösung auf Kupfersulfid in der Wärme findet nicht eine Anlagerung von Oxyd an das Sulfid statt, sondern eine Abspaltung des Schwefels aus dem Sulfid.
2. Das Sulfid wird dadurch teilweise oder ganz in Sulfür verwandelt, und zwar schreitet diese Umwandlung um so weiter vor, je höher die Temperatur liegt und je konzentrierter die Oxydlösung ist. Beide Momente, sowohl die Höhe der Temperatur, als auch die Konzentration der Lösung, sind für die Zusammensetzung der Produkte von Wichtigkeit. Das Kupfersulfür wird nicht weiter angegriffen.
3. Der abgespaltene Schwefel wird durch die Kupferoxydlösung zu Schwefelsäure oxydiert, wobei das Oxyd in der ammoniakalischen Lösung in Oxydul umgewandelt wird. Das Filtrat

enthält also auch bei Anwendung von Chlorid-, Nitrat- oder Acetatlösung stets Schwefelsäure.

4. In neutraler oder saurer Lösung tritt dieselbe Reaktion ein, doch kann hier das Oxyd keinen Sauerstoff abgeben, sondern die Kupferlösung wirkt nur als Überträger des Sauerstoffs der Luft.

5. Die Produkte der Einwirkung der Oxydlösung auf das Sulfid sind nicht Oxysulfurete, sondern Verbindungen oder Gemenge von Sulfid und Sulfür, und sie enthalten, mit Ausnahme der aus reinem Sulfür bestehenden, infolge der leichten Oxydationsfähigkeit des Sulfids stets Kupfersulfat. Die prozentische Zusammensetzung der Sulfurete an Kupfer und Schwefel beträgt demnach nicht hundert Prozent. Das dem Kupfersulfat zugehörige Krystallwasser und der im Sulfat chemisch gebundene Sauerstoff wurden nur für Sauerstoff angesehen und deshalb die Körper als Oxysulfurete betrachtet.

6. Bei Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf metallisches Kupfer entstehen nicht Oxysulfurete, sondern, so lange noch metallisches Kupfer vorhanden ist, nur Sulfür, welches zuerst braun, dann schwarz erscheint. Dasselbe oxydiert sich an der Luft gar nicht, oder nur in sehr geringem Mafsstabe.

7. Sobald sämtliches Kupfer gelöst ist, erfolgt die weitere Einwirkung der Schwefelsäure auf das Sulfür unter Bildung von Sulfid. Dieses wird weiter angegriffen unter Abspaltung von freiem Schwefel. Beide Reaktionen gehen gleichzeitig vor sich.

8. Der bei Zerlegung des Sulfurets abgespaltene und dem Präparat mechanisch beigemengte Schwefel ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und kann sich beim Erwärmen mit Sulfür wieder zu Sulfid vereinigen.

Die Untersuchungen zeigen, dafs die Körper, welche bisher für Oxysulfurete des Kupfers gehalten wurden, nicht solche sind, auch in der angedeuteten Weise keine Oxysulfurete erhalten werden können.

Über den Orlean.

Von C. Hartwich.

(Eingegangen den 11. V. 1890.)

Die den Orlean liefernde Pflanze, *Bixa Orellana L. (Bixaceae)* bildet einen bis 10 m hohen, buschigen Strauch mit breiten, herzförmigen, zugespitzten Blättern, die langgestielt sind, und rosafarbenen oder weifsen, den Apfelblüten nicht unähnlichen Blüten, die grofse terminale Rispen bilden. Die Blüten sind zygomorph, Kelchblätter 5, dachig, unter ihnen 5 mit den Blättern alternierende Drüsen. Kronblätter 5, gedreht, dachig. Staubblätter zahlreich. Fruchtblätter 2, verwachsen, mit 2 wenig vorragenden, vieleiigen Placenten, verlängertem Griffel und kurz zweilappiger Narbe.[1]

Die Pflanze ist heimisch im nördlichen und mittleren Brasilien, speziell in den Provinzen am Amazonenstrom: Amazonas, Parà, ferner in den östlicher gelegenen: Piauby, Maranhas, Pernambuco, und in den südlicheren: Alagoas, Sergipe, Bahia, Espiritu Santu und Rio de Janeiro. Sie kommt ungefähr vom Äquator bis zum 25. ^{0} südl. Breite vor. Sie ist danach ein Einwohner sowohl der Hylaea wie der Küstenwaldungen. In diesen Gegenden kommt sie wild vor, wird aber auch aus Samen gezogen. Aufserdem wird sie nicht selten anderwärts in den Tropen kultiviert, so in Panama (angeblich wild), Cayenne, Antillen (Guadeloupe und Portorico), Ceylon, am Congo, Borneo, von wo mir Frucht und Samen vorliegen. Von diesen Gegenden exportiert Brasilien den Orlean von jeher, doch sind gute Sorten von daher selten geworden, ferner Cayenne, Guadeloupe. Neuerdings erscheint auch eine Sorte aus Ceylon auf dem Markt. Die Indianer um den karibischen Meerbusen (in Darien) nennen die Pflanze *Bixa*, offenbar die ursprüngliche Bezeichnung, da ihr bereits Gonzalo Fernandez aus Oviedo, der in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts in Amerika lebte, diesen Namen gab. Die Artbezeichnung *Orellana* hat ihr Linné anscheinend nach *Orellano*, einem Gefährten Pizarro's, gegeben, der 1540 den Amazonas als einer der ersten befuhr. In Baranquilla heifst die Pflanze nach Konsul Vifquain *Achiote*, in Brasilien nach Konsul Clayton *Urucuara*. Endlich kommt noch in Brasilien der Name *Açafras*, Safran, vor. Diese Pflanze nun liefert den Farbstoff Orlean, Urucu, Uruen, Rocou (französisch), Arnotta und Annatto (spanisch?) aus ihren Früchten.

[1] Die Frucht wird weiter unten eingehender besprochen.

Da bis in die neueste Zeit hinein die Angaben, welcher Teil der Frucht den Farbstoff liefert, auch von Leuten, die die Fabrikation des Orlean nach eigener Anschauung beschrieben, wenig genau und übereinstimmend sind, insofern man als orleanliefernden Pflanzenteil bald das Fruchtfleisch, bald eine in der Frucht enthaltene Pulpa, bald einen Überzug der Samen nennt, so erscheint eine eingehendere Schilderung nicht überflüssig. Die Frucht bildet eine von den Seiten etwas zusammengedrückte, im Umrifs breitrundliche Kapsel von Kastaniengröfse, die dicht mit ziemlich weichen Stacheln besetzt ist. Sie ist zweiklappig und trägt auf der Mitte der Klappen die ziemlich dicken Placenten, an denen die zahlreichen Samen befestigt sind. Das Endokarpium hat sich von der übrigen Fruchtschale in der reifen Frucht getrennt. Die Innenseite desselben zeigt mit bloßem Auge betrachtet zahlreiche dunkle Punkte, die sich unter dem Mikroskop als vielzellige „Drüsenzotten" entpuppen (Fig. 1. von oben. und 2. von der Seite). Die Zellen der Drüse enthalten in der trockenen Droge ein gelbgefärbtes, sprödes Sekret, das in Alkohol unvollkommen, in Kalilauge leicht löslich ist. Die Zellen des Kopfes sind ausserordentlich zartwandig, die des Stieles derber.

In der ganzen Fruchtwand und, wie gesagt, auch in den Drüsen ist kein Orlean enthalten, ebensowenig ist etwas von einer Pulpa oder einem Fruchtfleisch, etwa nach Art der Tamarinden oder Vanille, zu sehen. Dagegen lenken die lebhaft dunkelrot bis dunkelgelbrot gefärbten Samen schon durch diese Farbe sofort die Aufmerksamkeit auf sich. Sie sind etwa 4 mm lang, ungefähr kreiselförmig, am oberen Ende 3 mm breit, mit einer ziemlich tiefen Längsfurche. Am unteren spitzen Ende ist der fadenförmige Funiculus und an vielen Samen ein kleiner, meist zweilappiger Arillus häufig noch vorhanden (Fig. 3a). In der Furche verläuft eine zarte Raphe (Fig. 3b, Fig. 4b), ein am oberen breiten Ende des Samens sehr deutlicher dunkler Fleck (Fig. 3c, Fig. 5c) ist die Chalaza. Auf dem Querschnitt durch die Mitte des Samens sieht man innerhalb der Samenschale ein starkes Endosperm und in demselben meist schief gelagert die beiden grofsen, dünnen Kotyledonen des Embryo (Fig. 4a, Fig. 8). Auf dem Längsschnitt erscheint der Embryo gerade gestreckt mit umgebogener Spitze der Kotyledonen (Fig. 5a), die Radicula (Fig. 5b) gegen den Grund des Samens gerichtet.

Aus dieser Stellung des Embryo, der Anordnung der Raphe und Chalaza ist auf ein anatropes Ovulum zu schliefsen. Der aus dem

Samen herauspräparierte Embryo zeigt breite blattförmige Kotyledonen mit einem Mittel- und einigen Seitennerven und eine nach unten sich keulig verbreiternde Radicula (Fig. 6).

Das Hauptinteresse konzentriert sich auf die Samenschale, da wir schon dem äufseren Anscheine nach in ihr den Sitz des Farbstoffes zu suchen haben. Sie besteht von aufsen nach innen aus folgenden Schichten (Fig. 7, Fig. 8):

Fig. 7. a) aus einer einfachen Schicht dünnwandiger grofser Zellen, die einen roten körnigen Inhalt haben, der sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst, also aus Orlean besteht. Wo die Zellen unter dem Mikroskop zerplatzen und der Inhalt heraustritt, zeigen die Orleankörnchen lebhafte Molekularbewegung. In der erwähnten Furche, die am Samen entlang zieht und die die Raphe (Fig. 8 ×) enthält, ist diese Schicht orleanhaltiger Zellen viel stärker entwickelt, so dafs sie diese Furche fast ausfüllt. Es ist deshalb denjenigen Methoden zur Gewinnung des Orleans, bei denen der Same nicht nur mit Wasser abgerieben, sondern bei denen er vor dem Behandeln mit Wasser zerkleinert wird, der Vorzug zu geben, da nur auf diese Weise eine vollständige Gewinnung des Farbstoffes möglich wird. Die Zellen dieser Schicht trennen sich sehr leicht von der Samenschale und nehmen in der Beobachtungsflüssigkeit dann meist eine kugelige Form an.

b) aus einer einfachen Schicht kleiner, in der Längsachse des Samens gestreckter Zellen. Sie lösen sich ebenfalls mit den Zellen der Schicht a leicht ab.

c) aus einer einfachen Schicht „Pallisadenzellen", die einen spärlichen, gelb gefärbten Inhalt haben. Sie sind an den Seiten und nach unten stark verdickt und am unteren Ende meist zugespitzt (Fig. 9). Zwischen diese Spitzen keilen sich die Zellen der folgenden Schicht d, die einen gelbbraun gefärbten Inhaltsklumpen führen, der sich mit Eisenchlorid schwärzt, ein.

Die nächste Schicht e besteht aus einigen Reihen leerer, dünnwandiger, zusammengepreſster Zellen, an die sich eine einfache Schicht eigentümlich gestalteter Zellen (Fig. 7f u. Fig. 10) schliefst, die den „Trägerzellen" der Papilionaceensamenschale gleichen.

Die letzte Schicht g besteht aus einer einfachen Reihe kleiner, an den Seiten und nach innen stärker verdickter Zellen, deren Inhalt sich ebenfalls mit Eisenchlorid schwärzt.

Von diesen sämtlichen Schichten sind die Schichten a und c im Orlean leicht aufzufinden. Ich habe bei solchen Zellen der Schicht c zuweilen eine feine Streifung wahrgenommen, die ich an den Zellen der mir vorliegenden Samen nicht aufzufinden vermochte. (Vergl. meinen Artikel in der Real-Encyklopädie d. ges. Pharm., Bd. VII, p. 559.)

Das Endosperm (Fig. 7h, 8c, 11a u. b) besteht aus dünnwandigen Zellen, die in einer mit Jod sich gelb färbenden protoplasmatischen Grundsubstanz zahlreiche grofse Stärkekörnchen enthalten. Die Stärkekörnchen (Fig. 12) sind häufig von unregelmässiger Gestalt mit einem grofsen einfachen oder verzweigten Spalt. Schichtung ist selten wahrzunehmen. Bei kleineren Körnchen ist der Spalt punktförmig. Nicht selten entdeckt man mit dem Polarisationsmikroskop zusammengesetzte Körner. Die letzten Zellschichten des Endosperms sind ohne Inhalt und im trockenen Samen zusammengepreſst, so dafs zwischen dem Endosperm und dem Embryo ein Zwischenraum vorhanden ist. Diese letzten kollabierten Zellschichten des Endosperms haben beim Keimen des Samens eine Rolle zu spielen, da sie dann aufquellen, sich dicht an den Embryo anlegen und die Nahrungsstoffe aus dem Endosperm in den Embryo herüberleiten. (Hirsch, Ber. d. deutsch. bot. Ges., 1890, p. 1.)

Der Embryo (Fig. 11d) besteht aus kleinen polyedrischen Zellen, die kein Amylum, sondern anscheinend Fett und Aleuron in ganz kleinen Körnchen enthalten.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

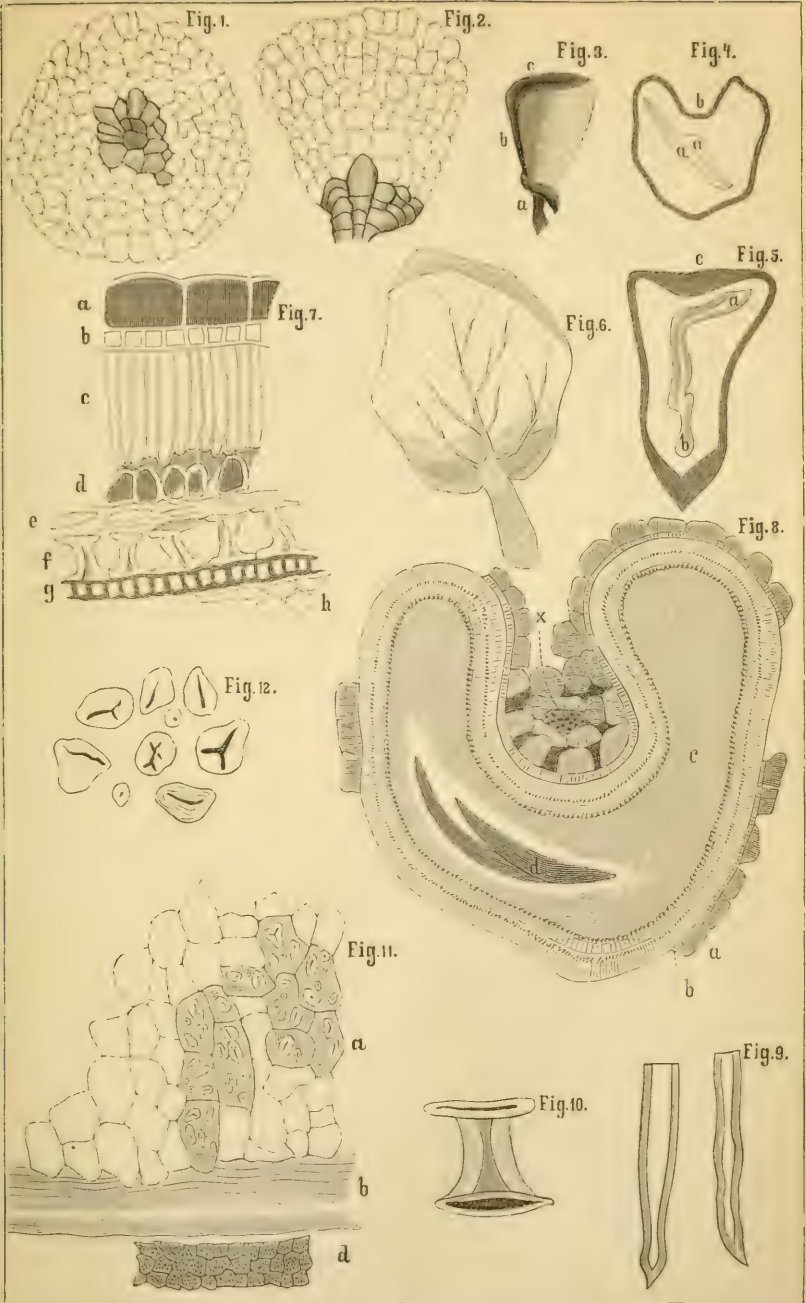


Fig. 1.
Fig. 2.
Fig. 3.
c
b
a
Fig. 4.
b
a a
Fig. 5.
c
a
b
Fig. 6.
Fig. 7.
a
b
c
d
e
f
g
h
Fig. 8.
x
c
d
a
b
Fig. 12.
Fig. 11.
a
b
d
Fig. 10.
Fig. 9.

Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. **Beilage-Gebühr** für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Kamillen 1890er

I. Schönste, kurzgepflückte, Postsack Mk. 8,50.
II. Bestgepflückte, schöne, Postsack Mk. 8,—
versendet franco
Marien-Apotheke,
Mainstockheim (Bayern).

Flores Chamomillae vulg. extrafein ℳ 1,60, fein . . .	ℳ 1,30
Flores Convallariae majalis	„ 2,50
„ **Pedis cati ros.** . . .	„ 0,75
„ **Lamii alb.**	„ 5,50
Folia Farfarae	„ 0,35
„ **Malvae vulg.**	„ 0,45
Fructus Cynosbat.	„ 0,75
„ **Sambuci**	„ 0,70
Herba Artemisiae cum flor.	„ 0,40
„ **Jaceae alb.**	„ 0,40
Radix Althaeae alb. conc.	„ 1,25
„ **Taraxaci sine herba**	„ 0,50
Rhizoma Tormentillae . . .	„ 0,45

pro Kilo, erster Qualität, liefert nebst den übrigen fränkischen Vegetabilien in Post- und Bahnsendungen
Hans Holzwarth
in **Scheinfeld** bei Nürnberg.

Chamillen 90er

Ia, p. Postsack 8 Mk. frco.
Rössei, Ostpr.
Schwonder, Apotheker.

Sebum ovillum filtr.

per Ko. 1,30 Mk.
F. Albers,
Apotheke Sonderburg.

Geaichte Alcoholometer

per Stück **7,50 Mark.**

Thermometer- u. Alcoholometerfabrik
von **H. SCHILLING,**
Berlin SO., Köpnickerstr. 114.

Stassfurter Badesalz

100 Kilo incl. Sack 2,50 Mk.

Natr. sulf. bis depur.

(Bittersalzkrystallform.)
100 Kilo incl. Sack 6,50 Mk.

Magn. sulf. bis depur.

100 Kilo incl. Sack 8,— Mk.
Leopoldshall-Stassfurt.
W. Hessling, Apotheker.

Aerzte-Thermometer-Maxima

mit Prüfungsschein und Gebrauchsanweisung, aus **Jenaer Normalglas,** in eleganten Nickelhülsen, à Dutzend 12 Mark, unter Garantie der Genauigkeit.
Wilhelm Uebe, Zerbst.

Kamillen.

Opt. kurzgepfl. 5 Ko. S. ℳ 7,50
schöne helle „ . „ „ 6,50
schöne . . . . . „ „ 6,—
versendet franco
Josef Müller jr., Hassfurt a. M.

Bestellungen auf **Syr. Rub. id., Ribium Cerasor., Fragar.,** sowie auf **neue Vegetabilien** Ia. nimmt jetzt schon entgegen
Apotheker **H. BENDER,**
Spangenberg (Cassel).

Ferrum citric. effervesc. granul.

Stark brausendes, wohlschmeckendes und haltbares Präparat von natürlicher gelber Farbe à Kilo 4 Mk. 50 Pf., bei 4 Kilo franco, empfiehlt
Husum, Schwan-Apotheke.
J. Krosz.

Billigste Bezugsquelle.

Sacch. lactis plv. Ph. G. 4½ Ko. = 8 ℳ fr. Recepturbindfaden, v. jetzt an: weiss 2,75, rosa 3,50, grau 1,75, roth 3,25.
Grünberg i. Schl. Apoth. **Th. Rothe.**

Warmbrunn, Quilitz & Co.

40. Rosenthalerstrasse 40.

BERLIN, C. [2]

Neu!

Geaichte, vorschriftsmässige Gefässe

für

steuerfreien Sprit.

Bach & Riedel,

BERLIN S., Alexandrinenstr. 57.

Emailleschmelzerei u. Schriftmalerei.

FABRIK und LAGER

pharmaceut., chemischer, physikalischer Apparate, Geräthschaften u. Gefässe.

Vollständige Einrichtungen für Apotheken u. Laboratorien.

Ergänzung einzelner Standgefässe nach Muster. [3a]

Medicinglas in sauberer Arbeit.

Reelle Bedienung. — Solide Preise.

Extr. Filicis Ph. G. II.

Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders,

Blankenburg a/Harz. [5]

---

[4] **Einwickelpapiere,**

eleg. Farben, 5 Ko. frei ℳ 5.

Oberwesel a. Rh. **Fr. Reusch.**

Rhein- und Moselweine,

eigenes Wachstum.

Verlag von **Tausch & Grosse**, Halle a. S.

Anleitung zur Qualitativen Analyse [10]

von

Prof. Dr. Ernst Schmidt (Marburg).

3. vermehrte Aufl. 1890, geb. 2,40 Mk.

---

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämtlicher Gefäße u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefäße. [1]

Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franko.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt. Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts,**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. Greiss in Berlin.

Band 228, Heft 9.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1890.

Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

Ausgegeben den 1. September.

INHALT.

Seite

E. Kauder, Über seltene Opiumbasen, sowie das Tritopin, ein neues Opiumalkaloid 419

Georg Kafsner, Eine neue Methode zur Bestimmung der Superoxyde der alkalischen Erden 432

(Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.)

Ernst Schmidt, Über die Bestandteile der Wurzel von *Scopolia atropoïdes* 435

F. Selle, Über Papaveraceenalkaloide 441

(Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.)

Georg Salzberger, Über die Alkaloide der weifsen Nieswurz (*Veratrum album*) 462

(Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Leipzig.)

J. Bertram und **E. Gildemeister,** Über das Kessoöl . 483

W. Finselbach, Über die Anordnung der Saftschläuche in den Umbelliferen 493

R. Otto und **D. Drewes,** Ein Doppelsalz von Chlormagnesium und Chlorblei 495

(Mitteilung aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Eingegangene Beiträge.

C. Hartwich, Über die Salepknollen.

E. Schmidt und **M. Wernecke,** Über das Coffeïdin.

W. Dankwortt, Beiträge zur Kenntnis des Morphins.

(Geschlossen den 21. VIII. 1890.)

ARCHIV DER PHARMACIE.

228. Band, 9. Heft.

Über seltene Opiumbasen, sowie das Tritopin, ein neues Opiumalkaloid.

Von E. Kauder.

(Eingegangen den 20. VII. 1890.)

Seitdem Hefse durch seine schönen Arbeiten[1] Licht über eine ganze Anzahl von Basen, welche in äufserst geringen Mengen im Opium enthalten sind, verbreitet hat, ist in gleicher Richtung nur wenig veröffentlicht worden. Da aber eine Bestätigung dieser interessanten Verhältnisse jedenfalls wünschenswert erscheint, zumal die Mengen der von Hefse erhaltenen Basen[2] zum Teil sehr gering waren, so habe ich mich der Aufgabe unterzogen, grofse Quantitäten von Mutterlaugen, wie sie bei der Verarbeitung des Opiums auf Morphium u. s. w. im Fabrikbetriebe resultieren, auf die darin enthaltenen seltenen Alkaloide zu untersuchen. Dabei ergaben sich an verschiedenen Stellen eine Menge von Körpern, welche starke Basen sind und sich wie Alkaloide verhalten. Ich will jedoch von vornherein bemerken, dafs alle diejenigen basischen Stoffe, welche sich nicht irgendwie in krystallisierte Form bringen liefsen, der Unsicherheit der Erkennung und Identifizierung wegen völlig unberücksichtigt gelassen wurden.

Nachdem die in verhältnismäfsig gröfseren Mengen auftretenden sechs Alkaloide: Morphin, Codeïn, Narceïn, Thebaïn, Papaverin und Narcotin durch die bekannten Methoden völlig abgetrennt worden waren, ergab sich bei der Aufarbeitung der Mutterlaugen als erstes Resultat die Auffindung von Cryptopin, und zwar in weitaus gröfseren Mengen, als bisher, namentlich durch die Entdecker T. und H. Smith, ange-

[1] Annalen d. Chemie u. Pharm., Bd. 153, p. 47 und desgl. Supplementband VIII, p. 261 etc.

[2] Ich erinnere an das Protopin, von dem Hesse, Annalen, Supplementband VIII, p. 320 angiebt, dafs er nur ca. 1,5 g erhielt.

nommen worden war. Über die einschlägigen Beobachtungen ist bereits früher an anderer Stelle[1] ausführlich berichtet worden. Indem ich auf diese Abhandlung verweise, will ich jetzt mit der Beschreibung der weiteren Verarbeitung derjenigen Lauge einsetzen, welche nach Entfernung der Krystalle von salzsaurem Cryptopin erhalten wird.

Dieselbe wird mit Wasser mäfsig verdünnt, auf etwa 60° erwärmt und unter beständigem guten Durchrühren in warmes Wasser eintragen, in dem sich ein bleibender Überschufs von Natronlauge befindet. Dabei scheidet sich eine Menge dunkles Harz ab, welches ich nach Hefse N nennen will. Die alkalische Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, durch Ammoniak gefällt, das niedergefallene Harz getrocknet, fein gepulvert, mit Äther völlig extrahiert und darauf der Äther mit Essigsäure enthaltendem Wasser abgeschüttelt. Aus dieser Lösung schied sich nach Verjagung des Äthers und genauer Neutralisierung eine Base aus, die sich als Narkotin erwies; Lanthopin konnte nicht gefunden werden. Die weitere Verarbeitung der in Säure gelösten Körper ergab grofse Mengen von Laudanin, welches ich als saures oxalsaures Salz reinigte. Aus der Mutterlauge vom Laudanin konnte trotz umfangreicher Versuche nach allen möglichen Richtungen nichts Krystallisierendes isoliert werden, Codamin war daher nicht vorhanden.

Näheres über

Laudanin

wurde bereits a. a. O.[2] mitgeteilt. Ausdrücklich möchte ich nur nochmals darauf aufmerksam machen, dafs sich das Laudanin, weil mit Natronlauge eine lösliche Verbindung liefernd, methylieren läfst, sich also dem Morphium direkt an die Seite stellt. Der Methyläther des Laudanins, ein neues Alkaloid (welches dem auf gleiche Weise aus Morphium gewonnenen Codeïn entspricht), ist mit dem Laudanosin nicht identisch. Schmelzpunkt liegt bei 113°. Nähere Studien dieser interessanten Reaktion, welche in analoger Weise vielleicht eine ganze Reihe neuer Basen darzustellen gestattet, sind bislang nicht gemacht worden.

Bei der weiteren Verarbeitung des oben erhaltenen Niederschlages N nach den Angaben von Hefse gelang es mir nicht, irgend eine krystallinische Base zu isolieren. Jedenfalls lag das daran, dafs die harzigen Beimengungen, welche die Krystallisation verhindern und daher

[1] Pharm. Journ. and Transact., III. Serie, No. 899, p. 250.

[2] Circular von E. Merck. Jan. 1890, p. 45.

irgendwie abgetrennt werden müssen, anderer Art waren, als die, mit denen Hefse zu thun hatte. Hefse fällt nämlich die Mutterlauge, welche nach Abscheidung von Morphin, Codeïn, Narceïn, Narcotin, Papaverin und Thebaïn erhalten wird, mit einem Überschufs von Ammoniak und verarbeitet dann die ammoniakalische Lauge, indem er sich dabei auf die Thatsache stützt, dafs die seltneren Alkaloide mehr oder weniger in Ammoniak löslich sind. Diese wichtige Operation, welche allerdings den gröfsten Teil der harzigen Beimengungen von vornherein entfernt, erschien mir jedoch aus zweifachem Grunde bedenklich. Erstens werden dadurch so grofse Harzmengen niedergeschlagen, dafs voraussichtlich ein Teil der Alkaloide mechanisch mit niedergerissen wird, und zweitens ist die Löslichkeit eines Teiles der hier in Frage kommenden Basen in Ammoniak äufserst gering. Ich hielt es daher für angezeigt, diese Operation zu vermeiden, sah mich aber infolgedessen gezwungen, einen anderen Weg aufzusuchen, nach dem aus dem Niederschlage N krystallisierende Körper isoliert werden können. Dieser bot sich in der abwechselnden Darstellung der Jodide und sauren Oxalate.

Der Niederschlag N wurde in wenig Alkohol gelöst und mit Äther versetzt, bis nichts mehr gefällt wird, der Äther filtriert und mit essigsaurem Wasser ausgeschüttelt. Setzt man zu dieser Lösung Jodkalium im Überschufs, so scheiden sich die Alkaloide als Jodide gemengt mit viel Harz ab. Die klare Mutterlauge, welche so gut wie frei von Alkaloiden ist, wird nach etwa 24 Stunden abgegossen, das Harz mit etwas Weingeist aufgeweicht, so dafs es zähflüssig wird und in diesem Zustande mehrere Tage der Ruhe überlassen. Es krystallisieren grofse Mengen von Jodiden aus, welche scharf abgepreſst und mit wenig verdünntem Weingeist gewaschen werden. Die zähflüssige Mutterlauge, welche die Hauptmenge des Harzes enthält, lieferte trotz mannigfacher Versuche nichts Krystallisierendes mehr. Sie konnte daher für die fernere Untersuchung um so eher aufser Acht gelassen werden, als ja alle hier in Frage kommenden Alkaloide krystallisierende, bei einem Überschufs von Jodkalium in Wasser und verdünntem Weingeist ziemlich schwer lösliche Jodide geben.

Diese Jodide wurden nun in die freien Basen übergeführt, und letztere mittels Salzsäure zu einer konzentrierten Flüssigkeit gelöst. Nach Zumischung eines gleichen Volumens Weingeist und Versetzen mit alkoholischem Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion beginnen

sich bald hübsche Mengen von kleinen Krystallen abzuscheiden, welche nach einigen Tagen abgetrennt wurden. Wie sich später herausstellte, bestanden diese Krystalle im wesentlichen aus einem Gemenge von Protopin und einer noch näher zu beschreibenden neuen Base. Ich lasse dieselben vorläufig aufser Acht und kehre zur weiteren Verarbeitung der Mutterlauge zurück. Aus dem oben Gesagten geht hervor, dafs die in derselben enthaltenen Alkaloide schon in verdünntem Weingeist leicht löslich sein müssen. Man versetzt die Lösung mit viel Äther, filtriert, schüttelt den Äther mit Oxalsäure enthaltendem Wasser aus, dampft die wässerige Flüssigkeit ziemlich stark ein und setzt noch so viel Oxalsäure zu, als zur Bildung von sauren Oxalaten nötig ist. Nach 24 Stunden hatte sich eine geringe Menge von harten Krystallen abgeschieden, welche sich als ein Gemisch von Protopin- mit etwas Cryptopinbioxalat erwiesen. Die Mutterlauge gab, mit Jodkalium versetzt, schwer lösliches Jodid, welches sich durch Umkrystallisieren aus Wasser reinigen liefs. Die daraus gewonnene freie Base wurde in Äther gelöst, der Äther mit kohlensaurem Kalium entwässert, filtriert, auf ein geringes Volumen gebracht und einen Tag der Ruhe überlassen. Geringe noch vorhandene Mengen von Cryptopin, Protopin und Tritopin scheiden sich dabei vollständig ab, die Mutterlauge liefert nach weiterer Konzentration

Laudanosin,

welches durch Umkrystallisieren aus Petroläther leicht völlig rein erhalten wird. Die nähere Untersuchung der Eigenschaften ergab gute Übereinstimmung mit den Angaben, welche von Hefse gemacht wurden. Smp. 89° (etwa 3° vorher beginnt die Substanz zusammenzubacken). In Alkohol und Äther ist es sehr leicht löslich und krystallisiert aus Petroläther in feinen, weifsen, meist zu Rosetten gruppierten Nädelchen. Charakteristisch ist die Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure. Ich bemerke hierbei, dafs die benutzte Schwefelsäure den Vorschriften der Pharm. Germ. II völlig entsprach, die blaue Codeïnreaktion nicht lieferte, also eisenoxydfrei war, mit *Morph. hydrochloric. puriss.* dagegen eine schwache Rosafärbung lieferte. Es scheinen mir demnach noch andere nicht nachweisbare Mengen von fremden Stoffen aufser Eisenoxyd oder Salpetersäure die Alkaloidreaktionen zu beeinträchtigen, woraus sich die geringe Differenz mit den Beobachtungen von Hefse erklärt. Es empfiehlt sich überhaupt, um einheitliche Resultate zu erzielen, eine oft durchgeprüfte Schwefelsäure spezi'l für die Farbenreaktionen zurückzustellen.

Wirft man nicht zu wenig Laudanosin in reine Schwefelsäure, so bleibt dieselbe zunächst farblos, beim Zerdrücken aber stellt sich eine Rosafärbung ein, welche beim Erwärmen in ein schwaches Grün und beim Verdampfen der Schwefelsäure in Dunkelviolett mit schmutzig rötlichem Stich übergeht. Verdünnt man mit Wasser oder läfst stehen, bis die Schwefelsäure Wasser angezogen hat, so findet ein Wechsel nach Rotbraun statt.

Die Mutterlauge von der ersten Krystallisation des Laudanosins enthält zwar noch basische Körper, Hydrocotarnin aber konnte nicht isoliert werden.

Ich kehre nun zu der krystallinischen Abscheidung zurück, welche, wie ich schon erwähnte, ein Gemenge von Protopin und einer neuen Base ist. Dieselbe wurde in das saure Oxalat übergeführt. Die sich absetzenden harten Krystalle erwiesen sich, nochmals aus heifsem Wasser umkrystallisiert, als reines Protopinbioxalat.

Näheres über

Protopin

siehe a. a. O.[1] Erwähnen möchte ich hier nochmals, dafs Hefse blofs 1,5 g in den Händen gehabt hat, so dafs er nur zwei Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen sowie die Analyse des Platinchloriddoppelsalzes ausführen konnte. Weitere Untersuchungen dieser Base, welche viele gut krystallisierende Salze liefert, dürften daher von Interesse sein.

Beide Laugen vom Protopinbioxalat wurden vereinigt mit Tierkohle entfärbt und unter Zusatz von Weingeist krystallinisch gefällt. Mittels 4 Teilen Wasser und Oxalsäure verwandelt man das trockene Präcipitat (1 Teil) in Bioxalatlösung, läfst 3 bis 4 Stunden stehen und filtriert die geringe Abscheidung von harten körnigen Krystallen ab. (Die daraus isolierte freie Base schmilzt bei 207°, scheint mir ein Gemenge von Protopin mit etwas Cryptopin zu sein.)

Die Mutterlauge von den harten Krystallen beginnt nach längerer Zeit feine, federartig verfilzte Krystalle zu bilden, welche bald die ganze Flüssigkeit erfüllen. Dieselben sind das saure oxalsaure Salz einer neuen Base. In der Mutterlauge ist nichts Fremdes mehr gelöst, da das Alkaloid aus dem Bioxalat wie aus der Lauge sich völlig gleich verhält.

---

[1] Circular von E. Merck. Jan. 1890, p. 54.

Was zunächst den Namen dieser neuen Base anlangt, so sei erwähnt, dafs ich sie Deuteropin genannt haben würde, wenn diese Bezeichnung nicht schon von Hefse für eine neben dem Cryptopin vermutete, bis jetzt allerdings noch nicht gefundene Base in Anspruch genommen worden wäre. Da aber das neue Alkaloid infolge seines Verhaltens dieser vermutete Körper nicht sein kann, so will ich, um Verwechselungen vorzubeugen, den Namen Tritopin wählen, wodurch dann gleichzeitig angedeutet werden soll, dafs die Base bei der Darstellung neben dem Protopin erhalten wird.

Tritopin

ist im Opium in noch geringeren Mengen als das Protopin enthalten. Leicht löslich in Chloroform, schwierig in Äther. Krystallisiert aus Alkohol in schön ausgebildeten, durchsichtigen Prismen. 1 Teil erfordert zur Lösung etwa 40 Teile kochenden absoluten Alkohols. Durch einmalige Krystallisation aus Alkohol waren die aus dem Bioxalat sowohl als auch aus der Mutterlauge erhaltenen Fällungen völlig rein. Spuren von etwa noch vorhandenem Protopin bleiben dabei in der Mutterlauge. Das Tritopin schmilzt unzersetzt bei 182° C. Zur völligen Klarstellung der einschlägigen Verhältnisse will ich hier einige Hauptunterscheidungsmerkmale von den übrigen seltenen Opiumbasen anführen.

Unterschied von Cryptopin und Protopin.

Ich knüpfe hierbei an ein Verhalten an, welches schon Hefse zur Unterscheidung von Cryptopin und Protopin beschrieben hat und welches sich auch für das Tritopin ganz charakteristisch gestaltet. Alle drei Basen sind im krystallisierten Zustande in Äther schwer, im amorphen Zustand dagegen leicht löslich. Versetzt man eine wässerige Salzlösung eines der drei Alkaloide mit Ammoniak, so entsteht zunächst eine amorphe Fällung, welche sich sofort mit Äther geschüttelt leicht in demselben auflöst. In dem Mafse nun aber, in dem sich die amorphe Modifikation in die krystallisierte umwandelt, beginnt das Alkaloid aus dem Äther auszukrystallisieren. Man gieſst daher den Äther nach dem Ausschütteln rasch ab, um ihn von der wässerigen Flüssigkeit zu trennen und findet dann, dafs das Cryptopin in kleinen, durchsichtigen Rhomboëdern, das Protopin in undurchsichtigen, kugeligen Warzen, das Tritopin in durchsichtigen, nadelartigen Blättchen krystallisiert. Dieses Verhalten gestattet sogar alle drei Alkaloide neben einander zu erkennen.

Ich fand auf diese Weise die Spur Protopin in dem ersten Präcipitat von Tritopin, die sich sonst nicht nachweisen liefs. Eine gröfsere Menge (2 g) Tritopin wurde in ca. 200 g Äther gelöst und krystallisieren gelassen. Nachher wurde der Äther abgegossen und auf ein geringes Volumen gebracht, worauf aufs neue eine Krystallisation erfolgte, und zwar waren jetzt zwischen den durchsichtigen Tritopinkrystallen einige kleine undurchsichtige Warzen von Protopin zu erkennen.

Einen weiteren Unterschied des Tritopins von Cryptopin und Protopin bildet neben den verschiedenen Schmelzpunkten und dem später zu behandelnden, völlig abweichenden Verhalten der Salze die Reaktion mit Schwefelsäure. Wirft man einen Tritopinkrystall in reine konzentrierte Schwefelsäure, so bleibt er im Gegensatz zu Cryptopin und Protopin zunächst völlig farblos, erst beim Zerdrücken mittels Glasstabes und allmählicher Lösung stellt sich eine Rosafärbung der Säure ein. Dieselbe wird beim Erwärmen smaragdgrün, beim stärkeren Erwärmen indigoblau, zuletzt beim Verdampfen der Schwefelsäure intensiv dunkelblau. Läfst man stehen, so geht das Blau durch Wasseraufnahme der Säure in Rotbraun über. Man erhält dieses Rotbraun auch sofort, wenn man die Säure in wenig Wasser einträgt. Ich verweise hier ausdrücklich auf die entsprechende Reaktion des Laudanosins. Dieselbe ist namentlich in ihrem Anfang wie dem Ende mit der des Tritopins identisch. Der einzige Unterschied besteht darin, dafs bei starker Hitze der Farbenton des Tritopins dunkelblau ist, wogegen das Laudanosin eine mehr schmutzig violette und weniger intensive Färbung liefert. Ich komme auf dieses analoge Verhalten beider Basen nochmals zurück, hier will ich noch einige Unterschiede zwischen beiden besonders hervorheben. Das Laudanosin ist in Alkohol uud Äther sehr leicht löslich, Tritopin dagegen sehr schwer und in Petroleumäther so gut wie unlöslich. Ferner krystallisiert Laudanosin in leichten Nadeln, Tritopin in derben schweren Prismen; die Differenz der Schmelzpunkte beträgt beinahe 100°

Das Tritopin ist aus Salzlösungen durch Ammoniak vollständig fällbar und im Überschufs des Fällungsmittels unlöslich. Aus sehr verdünnten heifsen Lösungen fällt es in Form von kurzen Nädelchen, aus konzentrierten Lösungen wird es als amorphes Harz, das sich aber bald in ein Krystallpulver umwandelt, niedergeschlagen. Man kann auch aus konzentrierten Lösungen sofort krystallinische Fällung erhalten, wenn man etwas Alkohol zumischt. Soda und Ätznatron scheiden die Base zunächst amorph ab. Setzt man einen Überschufs von Ätznatron zu

und verdünnt mit viel Wasser, so löst sich die Fällung wieder auf. Desgleichen erhält man eine klare Lösung, wenn man von vornherein einen kleinen Überschufs von Natronlauge zufügt, grofser Überschufs von Natronlauge jedoch giebt eine ölige Fällung, die vielleicht eine Verbindung von Tritopin mit Natronlauge ist. Das Tritopin ist daher in Natronlauge löslich, stellt sich somit dem Morphium und Laudanin an die Seite. Wie aus dem früher Gesagten hervorgeht, wurde es jedoch nicht neben dem Laudanin, sondern in dem in Natronlauge unlöslichen Harz gefunden, jedenfalls, weil der von vornherein angewandte Überschufs von Ätzlauge genügend war, um es in Gestalt einer Verbindung mit Natronhydrat niederzuschlagen. Von Laudanin unterscheidet es sich namentlich dadurch, dafs es mit Natronlauge keine krystallisierende Verbindung liefert, aufserdem beträgt die Differenz der Schmelzpunkte 16°. Das Verhalten gegen Schwefelsäure jedoch läfst auch zwischen Laudanin und Tritopin einen nahen Zusammenhang vermuten.

Aus den später angeführten Analysen des Platinchloriddoppelsalzes geht hervor, dafs das Molekulargewicht des Tritopins etwa 350 oder, wenn die Basis zweisäurig ist, etwa 700 sein mufs. Die Elementaranalysen gaben Zahlen, welche gut auf $C_{21}H_{27}NO_3$ einsäurig resp. $C_{42}H_{54}N_2O_7$ zweisäurig stimmen. Allenfalls könnte noch die Formel $C_{21}H_{27}NO_3 + {}^1/_2$ aq. in Betracht kommen. Es galt daher, nachzuweisen, ob das Alkaloid Krystallwasser enthält oder nicht. Zu diesem Zweck wurde die Base zunächst bei 100° und dann bei 105° drei Stunden erwärmt, aufser geringer Bräunung trat jedoch keine Veränderung im Gewicht ein. 0,3 g wurden dann in einem mittels Uhrglas bedeckten gewogenen Becherglase geschmolzen (Schmelzp. 182°), doch zeigte sich nachher absolut keine Gewichtsabnahme. Die Substanz war unzersetzt, sie schmolz, direkt oder aus Alkohol umkrystallisiert, genau wieder bei 182°. Das Tritopin enthält daher kein Krystallwasser, seine Formel ist $C_{42}H_{54}N_2O_7$, wie sich aus den weiteren Untersuchungen ergeben wird, ist es eine zweisäurige Basis.

Da es etwas schwer verbrennliche Kohle hinterläfst, so ist es ratsam, die Verbrennung nicht im Schiffchen, sondern durch direktes Mischen mit fein gepulvertem Material zu bewerkstelligen. I und II waren im Platinschiffchen verbrannt worden.

Analyse.

Es ergaben:

I. 0,1636 g Substanz 0,1150 g H_2O und 0,4298 g CO_2.
II. 0,2039 g „ 0,1475 g H_2O „ 0,5358 g CO_2.
III. 0,2242 g „ 0,1581 g H_2O „ 0,5912 g CO_2.

IV. 0,1893 g Substanz 0,1336 g H_2O und 0,5011 g CO_2.
V. 0,1238 g „ 0,0906 g H_2O „ 0,3320 g CO_2.
VI. 0,1632 g „ neutralisierten, mit Natronkalk verbrannt, 4,7 ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäure = 0,00658 g N.
VII. 0,2503 g Substanz gaben, mit Natronkalk verbrannt, und in Platinsalmiak übergeführt 0,0734 g Pt.

Berechnet auf:		Gefunden:						
$C_{42}H_{54}N_2O_7$		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
$C_{42} = 504$	= 72,20	71,65	71,66	71,90	72,19	71,97	—	—
$H_{54} = 54$	= 7,73	7,79	8,04	7,83	7,84	8,00	—	—
$N_2 = 28$	= 4,03	—	—	—	—	—	4,03	4,16
$O_7 = 112$	= 16,04	—	—	—	—	—	—	—
698	100,00							

Wie ich schon früher erwähnte, ist die Reaktion des Tritopins mit Schwefelsäure, mit der des Laudanosins so gut wie identisch, es wäre daher wohl möglich, dafs beide Basen in einem innigen Zusammenhang stehen. Laudanosin hat nach Hefse die Formel $C_{21}H_{27}NO_4$.

$$\left.\begin{matrix} C_{21}H_{27}NO_4 \\ C_{21}H_{27}NO_4 \end{matrix}\right\} - O = C_{42}H_{54}N_2O_7.$$

Vielleicht ist das Tritopin als ein Desoxylaudanosin in dem Sinne aufzufassen, dafs durch Austritt von einem Atom Sauerstoff aus zwei Molekülen Laudanosin das Tritopin hervorgeht.

Es wäre jedenfalls sehr interessant, diese Verhältnisse näher zu erforschen, vielleicht lassen sich die beiden Alkaloide durch Reduktion resp. Oxydation in einander überführen.

Wie dem auch sei, so geht aus den gefundenen Daten sowohl, als auch namentlich den Reaktionen mit Schwefelsäure hervor, dafs Laudanin, Tritopin und Laudanosin in einem nahen Zusammenhang stehen.[1]

Das Tritopin ist eine starke Base, welche Mineralsäuren neutralisiert. Die Salze sind meist in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich.

Salzsaures Tritopin ist in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich; durch Äther wird es aus der weingeistigen Lösung harzig gefällt. Dies ist ein weiterer Unterschied von Cryptopin und Protopin und einer der Hauptgründe, warum das Alkaloid nicht das von Hefse vermutete Deuteropin sein kann.[2] Die salzsauren Salze von Cryptopin

[1] Der künstlich dargestellte Methyläther des Laudanins (Sp. 113°) gibt mit Schwefelsäure eine analoge Reaktion.

[2] Ein zweiter Grund ist der, dafs die vermutete Base kohlenstoffärmer sein müfste als das Cryptopin, Tritopin aber ist noch um 4 Proz. reicher.

und Protopin sind in kaltem Wasser schwer löslich, durch einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser läfst sich daher das Tritopin leicht abtrennen.

Salzsaures Tritopin-Platinchlorid wird in gelben Flocken erhalten, wenn man salzsaures Tritopin in wässeriger Lösung mit Platinchlorid versetzt. Die Lösungen müssen kalt und ziemlich verdünnt zusammengebracht werden, da sonst Zusammenbacken des Niederschlages erfolgt. Dieser ist in kaltem Wasser nicht völlig unlöslich. Da die Analyse dieser Verbindung für das Erkennen des Molekulargewichtes des Tritopins von gröfster Wichtigkeit ist, so habe ich zur Untersuchung Präparate von drei verschiedenen Darstellungen benutzt. Dieselben wurden bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Weit über 100° erhitzt schmilzt das Doppelsalz unter gleichzeitig eintretender Zersetzung.

Es ergaben:

I. 0,1910 g Substanz 0,0340 g Pt.
II. 0,1828 g Substanz 0,0324 g Pt.
III. 0,1532 g Substanz 0,0274 g Pt.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_{42}H_{54}N_2O_7 2HCl, PtCl_4$:	I.	II.	III.
Pt = 17,78	17,80	17,72	17,90

Analyse II diente zugleich zur Wasserbestimmung:

0,1946 g lufttrockne Substanz verloren, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, 0,0118 g und hinterliefsen 0,0324 g Pt.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{42}H_{54}N_2O_7 . 2HCl . PtCl_4 + 4aq$:	
Pt = 16,69 Proz.	= 16,65
4aq = 6,09 Proz.	= 6,06

Salzsaures Tritopin-Goldchlorid wird als amorpher, rotbrauner Niederschlag erhalten. Schon beim schwachen Erwärmen mit Wasser tritt durch Reduktion zu Gold völlige Zersetzung des Golddoppelsalzes ein, welches daher für die Analyse ungeeignet ist.

Bromwasserstoffsaures Tritopin. In Wasser und Weingeist ziemlich leicht löslich, liefs sich nicht in analysierbare Form bringen.

Jodwasserstoffsaures Tritopin, $C_{42}H_{54}N_2O_7 . 2HJ + 4H_2O$. Vermischt man die Lösung der Basis in Essigsäure mit Jodkaliumlösung, so fällt das Jodid amorph aus, wandelt sich aber allmählich in ein Krystallpulver um. Verfährt man mit dem Jodkaliumzusatz vorsichtig,

so dafs die ursprünglich auftretende Trübung eben noch verschwindet, so krystallisiert das Salz unter beständigem Reiben der Glaswände nach einiger Zeit aus, unter dem Mikroskop als ein Haufwerk von Prismen erscheinend. Die Krystalle müssen rasch von der Mutterlauge getrennt werden, da sie sich sonst gelb färben. In kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht, in Alkohol schon in der Kälte ziemlich leicht löslich. Man reinigt das Salz durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser oder dadurch dafs man eine konzentrierte alkoholische Lösung mit Wasser versetzt, worauf unter beständigem Reiben der Glaswände ein grofser Teil des Salzes auskrystallisiert.

Analyse der lufttrockenen Substanz. Das Salz beginnt schon durch Trocknen bei etwa 80° gelb zu werden und zusammenzusintern. Die so zusammengebackene Masse giebt den Rest des Krystallwassers nur sehr schwierig ab. Man thut daher gut, die Substanz bei 105° etwa 4 Stunden zu trocknen, wodurch sie beinahe zusammengeschmolzen ist, wägt, pulvert sie aufs neue, wägt wieder, berechnet, wie viel ursprünglicher Substanz diese Menge entspricht und trocknet schliefslich abermals 3 Stunden bei 105°, wodurch wieder Zusammenschmelzen erfolgt. Ich erhielt so aus

I. 0,3121 g aus Wasser umkrystallisierter Substanz 0,0223 g Verlust und 0,1435 g AgJ;

II. 0,2224 g aus Weingeistwasser umkrystallisierter Substanz ergaben 0,1034 g AgJ.

Berechnet für $C_{42}H_{54}N_2O_7\,2HJ + 4H_2O$:		Gefunden: I.	II.
2 J	= 24,75 Proz.	24,86	25,08
$4H_2O$	= 7,02 „	7,14	—

Salpetersaures und essigsaures Tritopin sind in Wasser ungemein leicht löslich.

Schwefelsaures Tritopin ist ebenfalls sehr leicht löslich in Wasser. Setzt man zur wässerigen Lösung Kaliumdichromat, so fallen amorphe, rotbraune Flocken aus, die sich jedoch leicht zu einem Harz zusammenballen.

Saures oxalsaures Tritopin. Wie aus dem früher Gesagten hervorgeht, wurde das Tritopin in Gestalt dieses Salzes zuerst gefunden. Dasselbe unterscheidet sich sehr wesentlich von den entsprechenden Cryptopin- und Protopinsalzen. Letztere sind körnig und in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Dieses bildet feine, seidenartig verfilzte Nädelchen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Übersättigte

Lösungen des Salzes gelatinieren bisweilen, doch erfolgt bald Umwandlung in Krystalle.

Analyse der lufttrockenen Substanz. Schon bei etwa 60° gehen zwei Moleküle Wasser weg, doch auch bei dieser Temperatur fängt das Salz an, beim längeren Trocknen die beiden anderen Moleküle zu verlieren, wodurch die Substanz allmählich eine schwache Gelbfärbung annimmt. Da das Salz bei höherer Temperatur zusammensintert, so thut man gut, erst bei etwa 60° 3 Stunden und dann bis zur Gewichtskonstanz bei 105° zu trocknen. Nochmaliges Pulvern, wie beim Jodid, ist hier jedoch nicht nötig.

I. 0,3002 g Substanz verloren, bis zur Gewichtskonstanz bei 105° getrocknet, 0,0231 g;

II. 0,3116 g gaben 0,0366 g CaO;

III. 0,5348 g gaben, mit Ammoniak gefällt, 0,3920 g freie Basis. Die ammoniakalische Lauge wurde nicht berücksichtigt, da sich mit Chloroform ein nur ganz minimaler Rückstand entziehen liefs, der nicht krystallisierte.

Berechnet für		Gefunden:		
$C_{42}H_{54}N_2O_7\ 2\,C_2H_2O_4 + 4\,H_2O$:		I.	II.	III.
$C_{42}H_{54}N_2O_7$	= 73,47	—	—	73,29
$2\,C_2H_2O_4$	= 18,94	18,88	—	—
$4\,H_2O$	= 7,58	—	7,69	—

Faſst man nun alle Resultate zusammen, so ergiebt sich, daſs es mir gelungen ist, elf krystallisierende Alkaloide aus dem Opium in gröſseren, zur umfassenden Untersuchung genügenden Mengen abzuscheiden, und zwar Morphin, Codeïn, Narceïn, Narcotin, Papaverin, Thebain, Cryptopin, Laudanin, Protopin, Laudanosin und Tritopin. Insoweit kann ich demnach die Resultate Hefse's bestätigen resp. erweitern. Damit soll jedoch nicht gesagt sein, daſs diejenigen Alkaloide, die ich im Gegensatz zu Hefse nicht gefunden habe, im Opium überhaupt nicht existieren, die Entscheidung dieser Frage möchte ich ausdrücklich weiteren Studien überlassen wissen. An dieser Stelle will ich jedoch hervorheben, daſs nach den Operationen, die mit den Rückständen vorgenommen wurden, von den seltenen Alkaloiden nahezu quantitativ nur diejenigen gefunden werden konnten, welche starke Basen sind. Es ist also immerhin möglich, daſs Lanthopin, als schwache Base, sich der Auffindung entziehen konnte. Von Meconidin, als einer nicht krystallisierenden Base, habe ich überhaupt von vornherein abgesehen, Codamin und Hydrocotarnin dagegen, welche Hefse als krystallisierende, starke Basen beschreibt, scheinen in den

von mir verarbeiteten Opiumrückständen nicht zugegen gewesen zu sein.

Weiter unten wird noch gezeigt werden, dafs das Verhältnis der seltenen Basen untereinander kein konstantes ist, es wäre daher immerhin denkbar, dafs gewisse Stoffe in manchen Opiumsorten nur in ganz minimalen Mengen vorhanden sind, unter Umständen aber auch gänzlich darin fehlen.

Über den Prozentgehalt der gefundenen Basen kann ich keine, auch nur annähernd sichere Angaben machen, dagegen möchte ich das gefundene Verhältnis der Basen untereinander anführen. Darnach erhielt ich, die Menge des Laudanosins als 1 angenommen:

Laudanosin	1,
Tritopin	2,
Protopin	3,5
Laudanin	20,
Cryptopin	70.

Hefse fand auf 1 g Protopin 53 g Cryptopin, woraus im Vergleich mit den von mir gefundenen Zahlen zur Genüge erhellt, dafs diese Verhältnisse keiner konstanten Gesetzmäfsigkeit unterliegen. So lange daher nicht abgeschlossene Versuche mit einer ganz bestimmten Opiumsorte vorliegen, ist es nicht möglich, das Vorkommen der seltenen Alkaloide durch Prozentzahlen zu fixieren. Hieran anschliefsend möchte ich nicht unerwähnt lassen, dafs bei einer zweiten Aufarbeitung von Rückständen erheblich weniger (etwa $^1/_3$) Cryptopin erhalten wurde, als bei derjenigen, welche aus 5000 englischen Pfund Opium 3 Pfund rohes salzsaures Cryptopin (entsprechend etwa 20 ozs. an reinem Präparat) lieferte.[1]

Zum Schlufs ist es mir eine angenehme Pflicht, der Firma E. Merck, Darmstadt, mit deren Material und in deren Laboratorium ich die vorstehenden Untersuchungen ausgeführt habe, hierfür an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank abzustatten.

Darmstadt, den 18. Juli 1890.

---

[1] cfr. Pharm. Journ. and Transact. III. Ser. No. 899, p. 252.

Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Superoxyde der alkalischen Erden.

Von Dr. Georg Kafsner.

(Eingegangen den 14. V. 1890.)

Die nachstehende Mitteilung über eine neue Methode zur mafsanalytischen Bestimmung der Superoxyde des Baryums, Strontiums und Calciums schliefst sich an meine früheren Arbeiten über das Ferricyankalium an[1].

Der Umstand, dafs letzteres durch Wasserstoffsuperoxyd, bei Gegenwart von Ätzkali, in Ferrocyankalium unter Entwickelung von Sauerstoff übergeführt wird, veranlafste mich, auch die Grundsubstanz des Wasserstoffperoxydes, das Baryumsuperoxyd, einer Untersuchung zu unterwerfen.

Als ich zu diesem Zwecke eine Probe eines wasserfreien, zu technischen Zwecken dienenden Präparates mit einigen Krystallen Ferricyankalium und etwas Wasser versetzte, beobachtete ich, dafs auch hier schon in der Kälte eine lebhafte Sauerstoffentwicklung stattfand. In gleichem Mafse verschwand auch die goldgelbe Farbe der wässerigen Lösung des roten Blutlaugensalzes, und wurde die Mischung, einen Überschufs von Baryumsuperoxyd vorausgesetzt, schliefslich nahezu entfärbt.

Es unterlag keinem Zweifel, dafs sich unter den gegebenen Bedingungen aus dem Ferricyan eine Ferrocyanverbindung gebildet haben mufste. In der That gab die wässerige Lösung des Reaktionsproduktes in angesäuertem Zustande stark blaue Fällungen mit Eisenoxydsalzen. Aber auch Baryum war in der entstandenen farblosen resp. schwach gelben Flüssigkeit enthalten. Denn wurde der vorhandene, aus dem käuflichen Baryumsuperoxyd stammende Gehalt an freiem Baryumhydrat mit Hilfe von Kohlensäure entfernt, so gab das Filtrat, sowohl mit Schwefelsäure als auch mit den Lösungen der Sulfate weifse Nieder-

[1] Vergl. Chem.-Zeit., Jahrg. 1889 No. 79, 81 u. 85 u. Archiv d. Pharm., Jahrg. 1890, Heft 4.

schläge, welche sich in einem Überschufs von Salzsäure nicht mehr auflösten. Es dürfte daher der Reaktionsprozefs durch folgende Gleichung auszudrücken sein:

$$BaO_2 + K_6[Fe_2(CN)_{12}] = O_2 + K_6Ba[Fe_2(CN)_{12}].$$

Unter der Voraussetzung, dafs die Umsetzung sich in dieser Weise vollzieht, und dafs ein dem Superoxyde zugesetzter Überschufs an rotem Blutlaugensalz keine weitere Veränderung erfährt, liefse sich obige Reaktion zu einer mafsanalytischen Bestimmung des Baryumsuperoxydes und seiner Analoga verwenden. Meine Versuche bestätigten die Richtigkeit dieser Vermutung.

Die Ausführung der Methode ist folgende: Man setzt zu einer abgewogenen Probe des zu prüfenden Superoxydes (von Baryumsuperoxyd genügen 0,2 g), welche mit Wasser gleichmäfsig verrieben und in ein Becherglas gespült wird, einige Krystalle von chemisch reinem Ferricyankalium (etwa das 5fache vom angewendeten BaO_2). Es ist nicht notwendig, das Ferricyankalium genau abzuwägen, da man keine eigentliche Restanalyse ausführt, sondern nur das daraus gebildete Ferrocyansalz bestimmt. Die Entwickelung von Sauerstoff, welche so lange andauert, als noch ungelöste Teilchen vorhanden sind, beginnt hierbei sofort. Da aber in dem käuflichen Baryumsuperoxyd stets etwas Baryumoxyd vorhanden ist, welches die wässerige Flüssigkeit alkalisch macht und sich durch Anziehung von Kohlensäure in Baryumcarbonat verwandelt, so resultiert schliefslich keine ganz klare Lösung. Man erkennt dann am besten das Ende der Reaktion daran, dafs nirgends mehr in der Flüssigkeit Gasbläschen auftreten. Durch gelinde Erwärmung kann man den Vorgang der Reduktion etwas beschleunigen, doch wäre es fehlerhaft, wenn man die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzen wollte, da hierbei bereits das in Wasser verteilte Baryumsuperoxyd freiwillig in Sauerstoff und Baryumoxyd zerfällt.

Nach geschehener Reduktion wird die Flüssigkeit mit Wasser stark verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure im Überschufs versetzt. Es zeigt sich hierbei aufser der Bildung von Baryumsulfat meist das Auftreten einer grünlichen Färbung, welche von einer geringen Menge von Berlinerblau herrührt, zu dessen Bildung der Eisengehalt des rohen Baryumsuperoxyds die Veranlassung giebt.

Für den weiteren Verlauf der Analyse hat diese Färbung jedoch nichts zu bedeuten. Man titriert jetzt mit einer Kaliumpermanganat-

lösung von bekanntem Gehalt, bis die Flüssigkeit einen schwach rötlichen Schein annimmt, was bei einiger Übung scharf zu erkennen ist. Die erwähnte grünliche Färbung verschwindet im Verlauf der Titrierung vollkommen, da offenbar das in dem gebildeten Berlinerblau enthaltene Ferrocyan ebenfalls in Ferricyan verwandelt wird.

Da bei dem Reduktionsprozefs auf 5 Mol. BaO_2 immer 5 Mol. Ferricyansalz in die entsprechende Menge Ferrocyansalz verwandelt werden, so ist das in der Mischung vorhandene Quantum des letzteren ein Ausdruck für den Gehalt an Baryumsuperoxyd. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $KMnO_4$-Lösung kann daher direkt auf BaO_2 berechnet werden.

Ich verbrauchte in einer gröfseren Anzahl von Analysen auf 0,2 BaO_2 respektive das durch dessen Einflufs entstandene Ferrocyan 17,2 ccm einer $KMnO_4$-Lösung, von welcher 1 ccm = 0,00576 g Eisen zu oxydieren vermochte. Folglich wurden gefunden nach dem Ansatz:

$$\begin{array}{l} 10\,Fe : 5\,BaO_2 = 0{,}09907 : X \\ \quad 560 \quad\quad 845 \\ X = 0{,}1495\ g = 74{,}7\ Proz. \end{array}$$

Zur Kontrolle dieser Bestimmungsweise wurde die anerkannt gute, ältere Methode verwendet, bei welcher in schwach salzsaurer Lösung direkt mit Kaliumpermanganat bis zur schwachen Rötung titriert wird. Ich verbrauchte bei zwei Analysen jedesmal auf 0,2 g BaO_2 17,3 ccm obiger $KMnO_4$-Lösung; folglich wurden hier 75,13 Proz. an Baryumsuperoxyd gefunden. Es erweist sich daher die neue Bestimmungsmethode der Superoxyde als zuverlässig.

Wenn man auch bei der Bestimmung des Baryumsuperoxyds in der Mehrzahl der Fälle sich lieber des direkten und damit auch einfacheren Verfahrens der Titrierung in salzsaurer Lösung bedienen wird, so kann man doch auch in Lagen kommen, in welchen die Anwendung von Säuren ausgeschlossen werden mufs. Es wäre z. B. denkbar, dafs in einem rohen Superoxyde oxydierbare Körper, wie Metalle oder unlösliche organische Körper, wie Staub etc. beigemischt sind, so dafs die Anwendung der direkten Methode zu hohe Resultate ergeben würde. In diesem Falle kann das betreffende Superoxyd mit einem Überschufs von Ferricyankaliumlösung, welche durch die Gegenwart von freiem Barythydrat stets alkalisch ist, zersetzt, die Mischung dann in einem Mafskölbchen auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und schliefslich ein aliquoter Teil der durch Absetzen geklärten Flüssigkeit titriert

werden. Die störenden Verunreinigungen sind hierbei von der Analyse ausgeschlossen, da sie im unlöslichen Bodensatz verbleiben.

Was die Reaktion selbst anbelangt, so kann dieselbe ein sehr bequemes Verfahren zur Darstellung von Sauerstoffgas im kleinen abgeben. Man braucht zu diesem Zwecke nur ein in äquivalenten Verhältnissen dargestelltes Gemisch von Baryumsuperoxyd und Ferricyankalium mit kaltem Wasser zu übergiefsen, um sofort eine Entwickelung von Sauerstoffgas herbeizuführen. Dieselbe ist anfangs sehr stürmisch, wird aber alsbald schwächer; man erhält so innerhalb weniger Minuten die berechnete Quantität Sauerstoff. Ich erhielt z. B. aus 6,58 g rotem Blutlaugensalz und 2,3 g ca. 75prozentigem Baryumsuperoxyd gegen 240 ccm Sauerstoff bei 15° C., während sich für diese Temperatur und einen Barometerstand von 760 mm theoretisch 236 ccm berechnen.

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

25. Über die Bestandteile der Wurzel von *Scopolia atropoïdes.*

Von Ernst Schmidt.

(Zweite Mitteilung.)[1]

(Eingegangen den 12. II. 1890.)

Im Anschlufs an die Untersuchungen von Herrn C. Siebert[2] über die Bestandteile der Wurzel von *Scopolia atropoïdes*, über deren Resultate ich bereits auf den Naturforscherversammlungen zu Köln (1888) und zu Heidelberg (1889) berichtete, hat Herr W. R. Dunstan[3] vor kurzem eine pharmakognostisch-chemische Arbeit über den gleichen Gegenstand publiziert, in welcher die Beobachtungen Siebert's über das reichliche Vorkommen von Hyoscyamin in dieser Droge bestätigt werden. Herr Dunstan, welcher den bisher für diese Pflanze gebräuchlichen Namen „*Scopolia atropoïdes*“ in „*Scopolia carniolica*“ um-

[1] Diese Zeitschrift 1890, p. 139.

[2] Ibidem.

[3] Pharm. Journ. and Transact., Dez. 1889, p. 461.

wandelt, vermochte jedoch ebensowenig wie Herr Siebert aus dieser Droge Hyoscin in reinem Zustande zu isolieren.

Zur Ergänzung dieser beiden Arbeiten scheint es mir daher angezeigt zu sein, einen Teil der Beobachtungen mitzuteilen, welche ich im weiteren Verfolg der Siebert'schen Untersuchungen, einesteils bei der Verarbeitung einer aus Ungarn stammenden Scopoliawurzel, andererseits bei der Prüfung von Materialien machte, die mir vor einiger Zeit von Herrn C. J. Bender in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt wurden. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Bender für diese Liberalität, mit welcher er meine Studien förderte, meinen verbindlichsten Dank zu sagen.

I. Mydriatica.

Bei dieser erneuten Untersuchung der Wurzel von *Scopolia atropoïdes* habe ich als hauptsächlichen, mydriatisch wirkenden Bestandteil derselben ebenfalls nur Hyoscyamin isoliert; Atropin konnte dagegen nur in sehr geringer Menge, und zwar lediglich aus den letzten Mutterlaugen der Golddoppelsalze gewonnen werden. Die Isolierung dieser Basen gelangte in der früher beschriebenen[1] Weise zur Ausführung, die Trennung und Charakterisierung derselben geschah durch Überführung der Alkaloide in ihre Golddoppelsalze.

Aus den ersten Anteilen der Fällungen, welche durch Goldchlorid in den salzsauren Lösungen dieser Alkaloide resultierten, konnte durch wiederholte Umkrystallisation eine sehr geringe Menge eines Golddoppelsalzes isoliert werden, welches in seinen Eigenschaften mit dem übereinstimmt, welches Ladenburg als Hyoscingoldchlorid beschreibt. Dasselbe bildete schön gelbe, mäfsig glänzende, kleine Nadeln, welche bei 198 bis 199° unter starkem Aufschäumen schmolzen.

Die Analyse dieses Doppelsalzes ergab folgende Zahlen: 0,170 g lieferten 0,2005 g CO_2, 0,054 g H_2O und 0,0526 g Au.

Gefunden:		Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3,HCl + AuCl_3$:
C	32,13	32,48
H	3,53	3,82
Au	30,94	31,23.

Zu weiteren Untersuchungen reichte die geringe Menge des isolierten Golddoppelsalzes nicht aus.

[1] Diese Zeitschrift 1890, p. 139.

Das Vorkommen von Hyoscyamin (0,32 Proz.) und von Hyoscin (0,03 Proz.) in der Wurzel von *Scopolia atropoïdes* ist bereits früher von Herrn C. J. Bender bei der fabrikmäfsigen Verarbeitung dieser Wurzel konstatiert, wie mir derselbe freundlichst mitteilte. Die mir bei dieser Gelegenheit als krystallisiertes Hyoscin in kompakten, gut ausgebildeten Krystallen übermittelte Base scheint jedoch ein anderes Alkaloid zu sein, wenigstens weisen die Analysen, welche von der freien Base und von den in stark glänzenden, sehr schwer löslichen, bei 215° C schmelzenden Nadeln oder Blättchen krystallisierenden Golddoppelsalze ausgeführt wurden, entschieden darauf hin. Die Untersuchung dieser Base ist jedoch noch nicht vollständig zum Abschlufs gelangt, und verweise ich daher, mir ausführliche Mitteilungen vorbehaltend, zunächst nur auf die bezügliche Publikation in der „Apotheker-Zeitung" (1890, p. 186).

II. Scopoletin.

Sowohl Eykman[1] als auch H. Henschke[2], welcher die Identität des Schillerstoffes der *Scopolia japonica* mit der Kunz'schen Chrysatropasäure des Belladonnaextraktes[3] konstatierte, sprachen die Vermutung aus, dafs dieser, durch eine starke Fluoressenz seiner Lösungen ausgezeichnete Körper als Methyl-Äsculetin anzusprechen sei.

Das Vorkommen dieser eigentümlichen Verbindung ist nicht nur auf die *Scopolia japonica* und die *Atropa Belladonna* beschränkt, vielmehr findet sich dieselbe, wie die Untersuchungen, welche ich im hiesigen Laboratorium über das Auftreten mydriatisch wirkender Alkaloide im Pflanzenreiche ausführen liefs und noch ausführen lasse, lehren, als Spaltungsprodukt noch in einer gröfseren Zahl von Solanaceen vor. In Erwägung der immerhin bemerkenswerten Verbreitung des Scopoletins gerade in letzterer Pflanzenfamilie schien es mir nicht ohne Interesse zu sein, die von Eykman und von Henschke (l. c.) über die chemische Natur dieser Verbindung ausgesprochene Vermutung durch weitere Versuche auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Unter der Annahme, dafs das Scopoletin nur der Methyläther des Äsculetins ist:

$C_9H_6O_4$	$C_9H_5(CH_3)O_4$
Äsculetin	Scopoletin,

[1] Phytochem. Notizen über japanische Pflanzen.
[2] Diese Zeitschrift 1888.
[3] Ibidem 1885, 728.

mufste sich einesteils der Nachweis des Vorhandenseins einer Methoxylgruppe: $O.CH_3$, im Scopoletin führen, andererseits sich auch eine Überführung von Scopoletin in Äsculetin bewirken lassen. Die bezüglichen Versuche, bei denen ich durch Herrn Apotheker Dr. F. Schmidt in dankenswerter Weise unterstützt wurde, haben in der That die Richtigkeit dieser Erwägungen bewiesen. Das Scopoletin ist somit hierdurch als Methyl-Äsculetin charakterisiert.

Während ich mit der Ausführung dieser Versuche beschäftigt war, erschien eine den gleichen Gegenstand behandelnde Arbeit von Djuntaro Takahashi[1], in welcher die Identität des Scopoletins mit Methyl-Äsculetin dadurch bewiesen wird, dafs sich dasselbe durch Methylierung in Dimethyl-Äsculetin überführen läfst, eine Verbindung, die identisch ist mit dem Dimethyl-Äsculetin, welches F. Tiemann und W. Will[2] durch Einwirkung von Jodmethyl auf Äsculetin darstellten. Da dieser Weg ein wesentlich anderer ist als der, welchen ich zur Identifizierung von Scopoletin mit Methyl-Äsculetin einschlug, so dürften die im nachstehenden beschriebenen Versuche kaum an Interesse verlieren, um so mehr, als dieselben bereits im wesentlichen zum Abschlufs gekommen waren, als die von Herrn Takahashi zur Publikation gelangten.

Ein Theil des zu diesen Versuchen verwendeten Scopoletins war von mir selbst aus *Scopolia japonica* und *Scopolia atropoïdes* isoliert worden, einen weiteren, ebenfalls aus *Scopolia atropoïdes* dargestellten Teil dieser Verbindung verdanke ich in nahezu chemischer Reinheit der Liberalität von Herrn C. J. Bender. Das aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Scopoletin stimmte in allen seinen Eigenschaften mit den bezüglichen Angaben von Eykman, Henschke und Kunz (l. c.) überein. Den Schmelzpunkt desselben fand ich bei 199 bis 200° C. (unkorr.) Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab folgende Zahlen: 0,205 g Substanz lieferten 0,466 g CO_2 und 0,0762 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_8O_4$:
C 62,29	62,50
H 4,13	4,16.

Die nach der Zeisel'schen Methode[3] (durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Überführen des gebildeten Jodmethyls in Jodsilber

[1] Chem. Centralbl. 1888, 1364.
[2] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 2076.
[3] Monatsh. für Chemie VI.

durch alkoholische Silbernitratlösung) von Herrn F. Schmidt ausgeführten Methoxylbestimmungen ergaben, dafs in dem Scopoletin in der That nur eine Methoxylgruppe vorhanden ist:

1. 0,2804 g Substanz ergaben 0,3345 g AgJ
2. 0,2329 g „ „ 0,2817 g „

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{10}H_8O_4$:
$O.CH_3$	15,73	15,94	16,14.

Zur Isolierung des bei der Behandlung des Scopoletins mit Jodwasserstoffsäure eventuell gebildeten Äsculetins wurde der bei obigen Methoxylbestimmungen restierende Destillationsrückstand, im Verein mit dem Reaktionsprodukte, welches aus einer gröfseren Menge Scopoletins unter den gleichen Bedingungen resultierte, zur Trockne verdampft, der Verdampfungsrückstand wiederholt mit kleinen Mengen wässeriger, schwefliger Säure gewaschen und hierauf in siedendem, etwas Salzsäure enthaltendem Wasser gelöst. Die hierdurch erzielte Lösung wurde sodann mit einer kleinen Menge Bleiacetatlösung versetzt, der entstandene geringe Niederschlag abfiltriert und das Filtrat, nach abermaligem Zusatz von etwas Bleiacetatlösung, heifs mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das entbleite, nahezu entfärbte Filtrat lieferte nach dem Eindampfen glänzende, blafsgelb gefärbte Krystalle, welche durch wiederholte Umkrystallisation aus siedendem, etwas Salzsäure enthaltendem Wasser leicht weiter zu reinigen waren. Es resultierten auf diese Weise fast farblose, stark glänzende Nadeln oder Blättchen, welche in dem Äufseren, in den Reaktionen und in der Zusammensetzung mit Äsculetin übereinstimmten. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag ebenso wie der des als Vergleichsobjekt benutzten Äsculetins etwas oberhalb 250° C.

Die Analysen, welche Herr F. Schmidt von dieser Verbindung ausführte, ergaben folgende Zahlen:

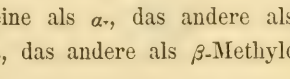
1. 0,200 g der bei 100° getrockneten Verbindung lieferten 0,4476 g CO_2 und 0,0610 g H_2O.
2. 0,2632 g lieferten 0,5891 g CO_2 und 0,0803 g H_2O.

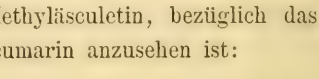
	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_9H_6O_4$:
C	61,03	61,04	60,67
H	3,38	3,38	3,37.

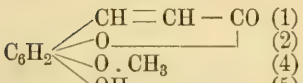
Aus diesem Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure geht somit hervor, dafs das Scopoletin als Methyläsculetin anzusprechen ist:

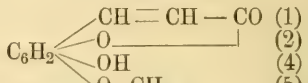
$$\underset{\text{Scopoletin}}{C_9H_5O_3 . O . CH_3} + HJ = CH_3J + \underset{\text{Äsculetin.}}{C_9H_5O_3 . OH}$$

Da das von Tiemann und Will (l. c.) durch direkte Methylierung von Äsculetin dargestellte Methyläsculetin schon bei 184° C., das Scopoletin erst bei 199 bis 200° C. schmilzt, so ist anzunehmen, dafs das eine als α-, das andere als β-Methyläsculetin, bezüglich das eine als α-, das andere als β-Methyldioxycumarin anzusehen ist:









Welches von den beiden Methyläsculetinen als die α-, bezüglich als die β-Verbindung anzusprechen ist, mufs allerdings zunächst dahingestellt bleiben.

Das Scopoletin ist, wie schon Eykman nachgewiesen hat, in den betreffenden Drogen nicht oder nur zum geringen Teil als solches vorhanden, sondern tritt erst als Spaltungsprodukt eines mit dem Namen Scopolin belegten Glykosids auf. Ob letztere Verbindung, entsprechend dem als Methyläsculetin erkannten Scopoletin, als Methyläsculin aufzufassen ist, mufs ich ebenfalls zunächst dahingestellt sein lassen, da ich diese Verbindung bisher nicht in ausreichender Menge in Händen hatte. Die von Eykman (l. c.) für das Scopolin ermittelten analytischen Daten dürften mit dieser Vermutung nicht im Widerspruch stehen.

Eykman fand im Mittel:	Berechnet für Methyläsculin $C_{15}H_{16}O_{10}$:
C 50,55	50,56
H 5,38	4,50

III. Phytosterin.

Herr Dunstan (l. c.) bezeichnet es als auffallend, dafs H. Henschke die Gegenwart von Phytosterin in der Wurzel von *Scopolia japonica* nicht nachwies. Es findet dies dadurch eine einfache Erklärung, dafs

wir seiner Zeit keine Veranlassung hatten, speziell auf diesen, wohl in allen pflanzlichen Fetten in geringer Menge vorkommenden Körper zu prüfen. Nachdem jedoch durch Herrn W. Kerstein ein etwas beträchtlicheres Vorkommen von Phytosterin in der Wurzel von *Hydrastis canadensis* und durch Herrn Ch. Stubbe in der Wurzel von *Berberis aquifolium* im hiesigen Laboratorium konstatiert worden war, habe ich beiläufig auch die Fette der Wurzeln von *Scopolia japonica*, *Scopolia atropoïdes* und von *Atropa Belladonna* nach dieser Richtung hin untersucht. Wie zu erwarten war, hat sich auch hier nach dem bereits früher beschriebenen Verfahren[1] ein cholesterinartiger Körper ohne Schwierigkeiten isolieren lassen, der, soweit dies durch die Krystallform, die Löslichkeitsverhältnisse, durch den Schmelzpunkt (133 bis 134° C.), durch die Reaktionen und durch die Analyse konstatiert werden konnte, mit Phytosterin identisch ist.

---

26. Über Papaveraceenalkaloide.

(Dritte Mitteilung von Ernst Schmidt.)[2]

Über die Alkaloide von *Chelidonium majus*.

Von Dr. F. Selle.

(Eingegangen den 2. I. 1890.)

Von den Alkaloiden der Wurzel und des Krautes von *Chelidonium majus* sind bisher nur zwei isoliert worden, das Chelidonin und das Chelerythrin. Von diesen Basen ist die erstere von A. Henschke[3] näher charakterisiert worden, während die Untersuchung der zweiten, mit welcher sich Herr G. Koenig beschäftigt, erst ihrem Abschlufs entgegengeht.

Chelidonin und Chelerythrin sind jedoch nicht die beiden einzigen Alkaloide, welche in der Chelidoniumwurzel vorkommen. E. Schmidt[4] gibt bereits an, dafs ihm von der Firma E. Merck in Darmstadt nicht weniger als drei neue Basen, welche bei dem Fabrikbetriebe aus dieser Pflanze gewonnen waren, zur Untersuchung zugegangen seien. Obschon

---

[1] Diese Zeitschrift 1890, p. 73.

[2] Vergl. diese Zeitschrift 1888, 623 und 1890, 5. 96.

[3] Diese Zeitschrift 1888, 624.

[4] Ibidem.

die relativ kleinen Mengen, in denen diese nur oberflächlich gereinigten Alkaloide damals vorlagen, eine genaue Untersuchung derselben nicht gestatteten, so konstatierte E. Schmidt doch durch den Schmelzpunkt, das Äufsere, die Löslichkeitsverhältnisse und manche andere Merkmale eine wesentliche Verschiedenheit jener Basen von dem Chelidonin und dem Chelerythrin. Herr Professor Dr. E. Schmidt hatte die Güte, mir gröfsere Mengen der ihm inzwischen durch das freundliche Entgegenkommen des Herrn E. Merck-Darmstadt zur Verfügung gestellten Alkaloide zu weiteren Untersuchungen zu übergeben, wofür ich nicht unterlassen will, meinen verbindlichsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.

Da bei der bis jetzt üblichen Darstellungsweise der Chelodoniumbasen nach Angabe von Probst nur das Chelidonin und das Chelerythrin isoliert wurde, war es von grofsem Interesse, zu erfahren, auf welche Weise die drei neuen Alkaloide gewonnen wurden. Herr E. Merck teilt, so viel ihm darüber noch in Erinnerung war, folgendes mit:

„Das Gemenge der rohen Alkaloide (wie man es aus dem alkalisch gemachten Extrakt der Chelidoniumwurzel durch Ausschütteln mit Äther erhält) wird in Alkohol gelöst und die Lösung mit Salzsäure neutralisiert, wodurch das Chelidonin, dessen salzsaures Salz in Weingeist sehr schwer löslich ist, gröfstenteils abgeschieden wird. In der Lauge befinden sich die leichtlöslichen salzsauren Salze der übrigen Alkaloide. Diese werden wieder in die freien Basen übergeführt und letztere in Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisiert zuerst Alkaloid No. III, später das in viel geringerer Menge darin enthaltene Alkaloid No. V aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren werden diese bis zu einem gewissen Grade gereinigt. In der Weingeistlauge, welche beim Umkrystallisieren der Alkaloide III und V hinterbleibt, sind (natürlich neben geringen Mengen von Chelidonin und der Basen III und V) die Alkaloide II und IV enthalten. Die Trennung letzterer geschah, wenn auch in unvollkommener Weise, durch fraktionierte Ausschüttelung der Äther-Lösung derselben mit verdünnter Schwefelsäure. Alkaloid Nr. IV ist eine schwache Base und vorzugsweise in den letzten Schüttelfraktionen enthalten. Durch Wiederholung dieser Operation und Beseitigung der mittleren Fraktionen erhielt ich, wenn auch unter ziemlichem Verlust der Körper, No. IV einigermafsen rein.

Alkaloid No. II enthält jedoch von sämtlichen anderen Basen geringe Mengen.

Was obige Benennung der Chelidoniumalkaloide anbetrifft, so ist No. I Chelidonin, No. IV Chelerythrin, während No. II, III, V die neuen Basen vorstellen.

A. β-Homochelidonin.
(Alkaloid III.)

Dieses Alkaloid bildete in der mir übermittelten Gestalt ein amorphes, gelblich-weifses Pulver, welches sich als sehr leicht löslich in Chloroform, leicht löslich in Essigäther, schwerer löslich dagegen in Alkohol und Äther erwies. Die gesamte Menge des Alkaloids wurde behufs weiterer Reinigung zunächst in Essigäther gelöst; nach dem Filtrieren und freiwilligen Verdunstenlassen der schwach gelb gefärbten Lösung schieden sich fast farblose Krystalle aus, welche, von neuem aus Essigäther umkrystallisiert, sich in farblose, flache, zu Gruppen vereinigte Nadeln von durchaus einheitlicher Natur überführen liefsen. Aus der ersten Mutterlauge wurden noch weitere Krystallmengen gewonnen, jedoch erwiesen sich dieselben nicht mehr als einheitlich, da sie von einem Körper begleitet waren, welcher die Form warziger, halbkugelförmiger Gebilde zeigte, die gewöhnlich in der Mitte mit einer kleinen Vertiefung versehen waren. Durch fraktionierte Krystallisation liefsen sich diese Körper nicht trennen. Ich untersuchte daher die Löslichkeitsverhältnisse derselben in Säuren und fand, dafs das warzige Alkaloid ein in Salzsäure schwer lösliches krystallisierbares Salz gab, während das Alkaloid III von dieser Säure sehr leicht gelöst wurde und infolge dessen in der Mutterlauge verblieb. Ich löste daher das Gemisch beider Basen in Salzsäure, und trennte alsdann das nach dem Erkalten ausgeschiedene salzsaure Salz des warzigen Körpers, welches den Boden des Gefäfses in krustenförmigen Abscheidungen überzog, durch Filtration und Auswaschen mit verdünnter Salzsäure von der Mutterlauge. Bei dem Versetzen der Mutterlauge mit Ammoniak fiel mir auf, dafs sich nur ein verhältnismäfsig geringer Niederschlag bildete. Ich löste daher eine Probe des reinen Alkaloid III in salzsäurehaltigem Wasser und setzte Ammoniak hinzu, bemerkte aber, dafs zwar vorübergehend eine Trübung eintrat, jedoch kein Niederschlag sich bildete. Hiernach wird also das Alkaloid III aus seinen Lösungen durch Ammoniak nicht gefällt, und zwar ist dies besonders dann der Fall, wenn die Lösung des Alkaloids stark sauer ist, sich infolge dessen beim Übersättigen mit Ammoniak verhältnismäfsig grofse Mengen von Ammoniaksalzen bilden, welche die Fällung durch Ammoniak zu verhindern scheinen. Eine Probe des warzigen Alkaloids, in derselben Weise behandelt, gab

dagegen einen bedeutendenden Niederschlag. Es ist somit hierdurch ein zweiter Weg gefunden, um diese beiden Alkaloide von einander zu trennen. Da in der ammoniakalischen Mutterlauge noch verhältnismäfsig grofse Mengen des Alkaloid III vorhanden sein mufsten, so schüttelte ich, um letzteres zu gewinnen, einen Teil dieser ammoniakalischen Flüssigkeit mit Äther aus; der Äther hatte in der That einen Körper aufgenommen, denn in der über der ammoniakalischen Flüssigkeit stehenden Ätherschicht bildeten sich feine, nadelförmige Krystalle. Es machte sich jedoch hierbei der Übelstand bemerkbar, dafs sich diese Krystalle schlecht von dem Gemisch der Flüssigkeiten trennen liefsen; ich zog es daher vor, die gesamte übrige Menge der ammoniakalischen Flüssigkeit mit Chloroform auszuschütteln. Die Destillationsrückstände der Chloroformausschüttelungen bestanden aus einer harzartigen, gelben Masse, welche, in Essigäther gelöst, jedoch ohne weiteres schwach gelb gefärbte Krystalle des Alkaloid III lieferten, die durch wiederholte Umkrystallisation aus Essigäther leicht gereinigt werden konnten. Das salzsaure Salz des warzigen Körpers zerlegte ich nach dem Auflösen in viel heifsem Wasser durch Ammoniak und versuchte, den gut ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag aus chloroformhaltigem Alkohol umzukrystallisieren; aber auch aus diesem Lösungsmittel schied sich das Alkaloid nur in halbkugelförmigen Warzen aus. In derartig gereinigtem Zustande löst sich letztere Base schwer in Essigäther, während es im Verein mit Alkaloid III von demselben verhältnismäfsig leicht gelöst wird. Ich werde später auf dieses Alkaloid zurückkommen.

Das auf oben beschriebene Weise rein dargestellte Alkaloid III stellte wohlausgebildete, farblose, anscheinend monokline Krystalle dar, welche scharf bei 159° schmolzen. Gegen Alkaloidreagentien zeigte das Alkaloid folgendes Verhalten:

Lösung 1 : 100.

Quecksilberchlorid	= weifse	Fällung
Phosphowolframsäure	= „	„
Gerbsäure	= keine	„
Kaliumkadmiumjodid	= weifse	„
Bismutjodidjodkalium	= rotgelbe	„
Quecksilberjodidjodkalium	= gelblich-weifse	„
Phosphomolybdänsäure	= „	„
Bromwasser	= gelbe	„

Das Alkaloid in Substanz zeigte folgende Reactionen (s. diese Zeitschrift 1890, p. 101):

Konzentrierte Schwefelsäure: färbt sich sofort schön violett.

Froehde's Reagens: ruft vorübergehend eine gelbe, violette und grüne Färbung hervor, sodann wird die Flüssigkeit schön blau, vom Rande her die ganze Masse durchziehend; diese Farbe ist sehr beständig. Die blaue Farbe geht allmählich in Blaugrün, dann in ein intensives Moosgrün über; letztere Färbung ist ebenfalls sehr beständig.

Erdmann's Reagens: färbt gelblich, rasch in schön violett übergehend; auch diese Farbe ist sehr beständig. Allmählich tritt blauviolette, schliefslich schmutzig violette Färbung ein.

Konzentrierte Salpetersäure: färbt gelb.

Vanadin-Schwefelsäure: ruft gelbe, dann vorübergehend violette, schmutzig grüne, blauviolette Färbungen hervor; jedoch folgen diese Veränderungen sehr schnell aufeinander, um schliefslich einer intensiv blauen Färbung Platz zu machen, die sehr lange Zeit andauert, später aber in blaugrün und reingrün übergeht.

Eisenchlorid: ruft keine Färbung hervor.

Ein Gemisch von Eisenchlorid und Ferricyankalium wird nach längerer Zeit grün gefärbt.

Das Alkaloid ist leicht löslich in Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure.

Bei 100° getrocknet, verliert es kein Wasser.

Die Analyse der freien Base gab folgende Resultate:

I. 0,1853 lufttrockene Substanz gaben 0,4651 CO_2 und 0,0951 H_2O.
II. 0,1887 lufttrockene Substanz gaben 0,4729 CO_2 und 0,1037 H_2O.
III. 0,1629 Substanz gaben 0,4083 CO_2 und 0,0883 H_2O.
IV. 0,1587 der lufttrockenen Substanz lieferten nach der Methode von Kjeldahl 0,00616 Stickstoff [4,4 ccm $^1/_{10}$ HCl; Indicator Rosolsäure] = 3,88 Proz. Stickstoff.

	Gefunden:				Berechnet:
	I.	II.	III.	IV.	$C_{21}H_{21}NO_5$.
C	68,45	68,34	68,35	—	68,66
H	5,70	6,10	6,02	—	5,72
N	—	—	—	3,88	3,81
O	—	—	—	—	21,79.

Salzsaures β-Homochelidonin.

Wie schon bemerkt, ist das Alkaloid in Säuren sehr leicht löslich. In salzsäurehaltigem Wasser gelöst und stark eingedampft, schieden sich

im Exsiccator käsige, weifse Massen aus; dieselben wurden von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt und mit etwas Äther nachgewaschen.

Das salzsaure β-Homochelidonin kann auch gewonnen werden durch Überschichten der alkoholischen Lösung desselben mit Äther; es scheidet sich dasselbe dann in sehr zarten Nadeln ab.

Das lufttrockene Salz verlor bei 100° Wasser:

I. 0,2384 Substanz verloren 0,0104 Wasser.

II. 0,2280 des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0795 AgCl. Auf lufttrockene Substanz berechnet 8,48 Proz. HCl.

III. 0,1426 des lufttrockenen Salzes mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung und chromsaurem Kalium als Indicator titriert, gebrauchen 3,4 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung = 0,01241 HCl.

IV. Das hierdurch gewonnene Chlorsilber, gewichtsanalytisch bestimmt, gab 0,0482 AgCl = 0,0122 HCl.

V. 0,3405 des auf diese Weise gewonnenen lufttrockenen Salzes gebrauchten 8 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung (chromsaures Kalium als Indicator) = 8,57 Proz. HCl.

VI. 0,2318 des lufttrockenen Salzes gebrauchten 5,45 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung = 8,58 Proz. HCl.

	Gefunden:					Berechnet:
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	$C_{21}H_{21}NO_5HCl + H_2O$.
H_2O	4,36	—	—	—	—	—	$H_2O = 4{,}27$
HCl		8,48	8,70	8,53	8,57	8,58	HCl = 8,65.

Gefunden: auf bei 100° getrocknete Substanz berechnet:

	II.	Berechnet:
HCl	8,86	$C_{21}H_{21}NO_5HCl = 9{,}04$ Proz. HCl.

β-Homochelidonin-Platinchlorid.

Beim Versetzen der Auflösung der Base in salzsäurehaltigem Wasser mit Platinchlorid im Überschufs wird ein weifsgelber Niederschlag erhalten. Nach dem Auswaschen mit stark verdünnter Platinchloridlösung und Absaugen der überschüssigen Flüssigkeit stellte dieses Salz nach dem Trocknen ein hellgelbes Pulver dar; dasselbe enthält Krystallwasser und zeigt folgende Zusammensetzung:

I. 0,2164 verloren bei 100° 0,0120 Wasser.
II. 0,1443 verloren bei 100° 0,0076 Wasser.
III. 0,1564 verloren bei 100° 0,0088 Wasser.

Gefunden:			Berechnet für:
I.	II.	III.	$(C_{21}H_{21}NO_5, HCl)_2PtCl_4 + 4\,H_2O$
5,54	5,26	5,52	5,83

Ich glaube den gefundenen Wassergehalt mit der Formel $(C_{21}H_{21}NO_5HCl)_2PtCl_4 + 4\,H_2O$ vereinbaren zu dürfen, da kein krystallisiertes Salz vorliegt.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

I. 0,2044 der bei 100° getrockneten Substanz hinterliefsen beim Glühen bis zum konstanten Gewicht: 0,0351 Pt.

II. 0,1566 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,0270 Pt.

III. 0,2164 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,0775 H_2O und 0,3467 CO_2.

IV. 0,1367 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,2198 CO_2 und 0,0490 H_2O.

	Gefunden:				Berechnet:
	I.	II.	III.	IV.	$(C_{21}H_{21}NO_5HCl)_2PtCl_4$
C	—	—	43,69	43,85	44,07
H	—	—	3,97	4,09	3,84
Pt	17,17	17,24	—	—	17,00

β-Homochelidonin-Goldchlorid.

Dieses Salz ist nicht krystallisiert zu erhalten. Beim Versetzen der wässerigen, salzsäurehaltigen Auflösung des β-Homochelidonins mit Goldchlorid im Überschufs wurde es als rotgelbes Pulver erhalten. Es löste sich zwar in heifsem Alkohol, schied sich aber hieraus nur in dunkelrot gefärbten Krusten ab. Bei 100° getrocknet, verlor es nur Spuren von Wasser, ungefähr 0,5—0,7 Proz.

I. 0,5917 des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1462 Gold.

II. 0,2394 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,3156 Kohlensäure und 0,0751 Wasser.

Gefunden:		Berechnet für: $C_{21}H_{21}NO_5HClAuCl_3$.
C	35,95	35,65
H	3,48	3,1
Au	27,75	27,83

Methoxylbestimmung.

Um zu erfahren, ob dieses Alkaloid als ein Methyläther aufzufassen sei, wurden 0,2118 Substanz nach der von Zeisel[1]) be-

[1]) Monatsber. f. Chem. 1885. p. 989.

schriebenen Methode mit starker Jodwasserstoffsäure erhitzt, um hierdurch eventuell eine Abspaltung von Jodmethyl zu bewirken. Schon nach einer Viertelstunde, vom Beginn des Siedens des Jodwasserstoffes an gerechnet, begann sich die alkoholische Silbernitratlösung in der ersten der beiden vorgelegten Drechsel'schen Waschflaschen stark zu trüben, und wurde im weiteren Verlauf der Bestimmung eine ziemlich beträchtliche Menge eines weifsen krystallisierten Körpers (der Doppelverbindung des Jodsilbers mit dem salpetersauren Silber) in beiden Vorlagen erzeugt. Nach der von Zeisel beschriebenen Methode wurde das Jodsilber alsdann abgeschieden und zur Wägung gebracht.

Es lieferten 0,2118 der angewandten Substanz 0,2697 Jodsilber; auf Methoxyl in Prozenten berechnet 16,76 Proz. Methoxyl:

Berechnet auf

$C_{19}H_{15}(O.CH_3)_2NO_3$

mufsten 0,2118 Substanz 0,2712 Jodsilber liefern; auf Methoxyl in Prozenten berechnet 16,86 Proz. Methoxyl.

Es dürfte somit dieses Alkaloid als ein Dimethyläther einer Verbindung $C_{19}H_{17}NO_5$ anzusprechen sein.

Seiner elementaren Zusammensetzung nach ist dieses Alkaloid ein Isomeres des von O. Hesse[1]) dargestellten und untersuchten Papaveramins. Herr O. Hesse hatte die grofse Freundlichkeit, eine geringe Menge dieses Körpers, welche ihm von seinen Untersuchungen übrig geblieben, Herrn Professor Dr. E. Schmidt zu überlassen, welcher mir dieselbe zur Verfügung stellte. Nach den Reaktionen, dem Schmelzpunkt, der Krystallisationsfähigkeit seiner Salze ist das Alkaloid III nicht identisch mit dem Papaveramin; ein anderes, dem Alkaloid III vielleicht nahestehendes Alkaloid könnte das Pseudopapaverin, $C_{21}H_{21}NO_4$, sein, welches sich nur durch den Mindergehalt von einem Atom Sauerstoff davon unterscheidet, jedoch fehlt hierüber zunächst jeder weitere Anhalt. Auch mit dem Papaverin $C_{20}H_{21}NO_4$ dürfte das Alkaloid III nicht direkt in Beziehung stehen, da dieses Alkaloid 4 Methoxylgruppen enthält, während in dem oben beschriebenen Alkaloid nur zwei vorhanden sind.

Von dem Chelidonin unterscheidet sich das Alkaloid III durch einen Mehrgehalt an CH_2:

[1]) Wörterbuch der Chem. IV. 1199. Untersuchung noch nicht publiziert.

$C_{20}H_{19}NO_5$ Chelidonin,
$C_{21}H_{21}NO_5$ Alkaloid III.

Obschon das Chelidonin keine, das Alkaloid III dagegen zwei Methoxylgruppen enthält, mag letzteres, in Rücksicht auf seine Ähnlichkeit, welche dasselbe in den Reaktionen und in seiner physiologischen Wirkung mit dem Chelidonin zeigt, vorläufig als „Homochelidonin", und zwar zur Unterscheidung von dem im nachstehenden beschriebenen, vorläufig als α-Homochelidonin bezeichneten Alkaloide, als β-Homochelidonin benannt werden.

Die physiologischen Eigenschaften dieses Alkaloids hatte Herr Professor Dr. Hans Meyer ebenfalls die Güte zu untersuchen und mir darüber folgendes mitzuteilen:

Das Alkaloid III, teils als salzsaures, teils als schwefelsaures Salz verwandt, ruft mit unwesentlichen Abweichungen die nämlichen Erscheinungen wie das Chelidonin hervor: Hirnnarkose, Pulsverlangsamung, Lähmung der sensiblen peripheren Endapparate.

B. α-Homochelidonin.

(Alkaloid II.)

Die von E. Merck als Alkaloid II bezeichnete Substanz bestand aus einer dunkelbraunen, harten, harzigen Masse, welche beim Erwärmen weich wurde und dann einen nicht unangenehmen, aromatischen Geruch besafs. Es standen mir von diesem Rohalkaloide zunächst nur 10 g zu Gebote, welche ich, da die Substanz durchaus nicht den Eindruck einer einheitlichen Base machte, zunächst zu reinigen versuchte. Als Lösungsmittel wandte ich zunächst salzsäurehaltigen, verdünnten Alkohol an. Nach wiederholtem Extrahieren hiermit bei Wasserbadtemperatur blieb eine gelbweifse, krystallinische Masse (A) zurück, welche auf einem Filter gesammelt wurde; die dunkelrotbraune Lösung dampfte ich dagegen zur Vertreibung des Alkohols ein, filtrierte dieselbe, da sich hierbei harzartige Massen ausschieden, und versetzte sie alsdann mit Ammoniak. Der hierdurch abgeschiedene, grau gefärbte Niederschlag wurde gesammelt, ausgewaschen und getrocknet (B), wogegen das braungelb gefärbte Filtrat zur Isolierung von etwa noch gelösten Alkaloiden wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt wurde. Aus dem Destillationsrückstande dieser Chloroformauszüge konnten durch Lösen in Essigäther und freiwilliges Verdunstenlassen noch eine beträcht-

liche Menge des im vorstehenden beschriebenen Alkaloids III gewonnen werden.

Der in salzsäurehaltigem Alkohol nicht lösliche Teil (A) des Rohalkaloids wurde zur weiteren Prüfung in viel kochendem, etwas Salzsäure enthaltendem Wasser gelöst und die hierdurch erzielte Lösung in Ammoniak enthaltendem Wasser filtriert. Der hierdurch gewonnene, ziemlich weifs gefärbte, krystallinische Niederschlag wurde gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, in Chloroform enthaltendem Alkohol gelöst und letztere Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die hierdurch in reichlicher Menge gewonnenen Krystalle kennzeichneten sich durch die Form und durch den Schmelzpunkt als Chelidonin.

Der Niederschlag (B) schien kein Chelidonin mehr zu enthalten, wenigstens resultierte bei der freiwilligen Verdunstung seiner Lösung in chloroformhaltigem Alkohol nur eine weiche, harzartige, mit festen Partikelchen durchsetzte Masse. Chelidoninkrystalle waren in letzterer nicht wahrnehmbar. Es wurde obige Masse daher von neuem in Salzsäure enthaltendem Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag gesammelt, ausgewaschen, bei mäfsiger Wärme getrocknet, schliefslich in viel Äther gelöst und die gelbe Lösung von den darin befindlichen braunen Flocken durch Filtration getrennt. Die so erhaltene Flüssigkeit zeigte im auffallenden Lichte eine blaue Fluorescenz, welche auf die Anwesenheit von Chelerythrin schliefsen liefs. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung schieden sich zwar nur wenige, aber ziemlich grofse, harte Krystalle von gelber Farbe ab; dieselben wurden von der Flüssigkeit getrennt, und letztere weiter dem Verdunsten überlassen. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag bei 182°, also bedeutend höher als der des Chelidonins und des Alkaloids III. Aus der Mutterlauge schieden sich weiter keine Krystalle aus, vielmehr trocknete der Rest der Flüssigkeit zu einer braunen, harzigen Masse ein.

Das Rohalkaloid enthielt hiernach neben beträchtlichen Mengen von Harz und Farbstoff gröfsere Mengen Chelidonin, etwas Chelerythrin und vielleicht 6 Proz. einer neuen, vorläufig als Alkaloid II bezeichneten Base.

Da mir inzwischen eine gröfsere Menge dieses Rohalkaloids von Herrn E. Merck zugegangen war, versuchte ich dasselbe nach den bei obigen Versuchen gesammelten Erfahrungen zu reinigen. Ich brachte zu diesem Zwecke die gesamte Menge des Rohalkaloids durch wieder-

holtes Erwärmen mit schwefelsäurehaltigem Wasser im Dampfbade in Lösung, wobei schliefslich eine weiche, nach dem Erkalten poröse, graue Harzmasse zurückblieb. Die vereinigten, zuvor filtrierten Flüssigkeiten wurden hierauf mit Ammoniak versetzt, und der entstandene, voluminöse, schmutzig grau gefärbte Niederschlag von der braunen alkalischen Flüssigkeit getrennt. Letztere wurde behufs Gewinnung weiterer Alkaloidmengen mit Chloroform im Scheidetrichter ausgeschüttelt, das Chloroform abdestilliert und die zurückbleibende, harzartige Masse in Essigäther gelöst. Auch aus dieser Lösung wurden nicht unbedeutende Mengen des Alkaloids III erhalten. Den durch Ammoniak erhaltenen Niederschlag digerierte ich mit salzsäurehaltigem Alkohol, worin er sich bis auf eine weifsgraue, pulverige Masse auflöste. Das von salzsäurehaltigem Alkohol nicht Gelöste wurde, im Verein mit dem beim Erkalten ausgeschiedenen, krystallinischen Pulver, wie oben beschrieben, behandelt und auch hieraus eine ziemlich grofse Menge Chelidonin erhalten. Die salzsäurehaltige, alkoholische Flüssigkeit wurde dagegen von dem Alkohol befreit, mit Ammoniak versetzt und der Niederschlag (B) von der ammoniakalischen Flüssigkeit getrennt; letztere wurde ebenfalls mit Chloroform ausgeschüttelt und hieraus in der erörterten Weise noch weitere Mengen des Alkaloids III gewonnen. Aus schwefelsäurehaltigem Wasser scheint somit das Alkaloid III durch Ammoniak nur teilweise gefällt zu werden, ein Verhalten, welches durch einen kleinen Versuch auch mit dem reinen Alkaloid Bestätigung fand.

Der Niederschlag (B) wurde nach dem Auswaschen und Trocknen mittels des Soxhlet'schen Apparates einige Tage mit Äther extrahiert; es zeigte sich aber, dafs auch nach längerem Extrahieren ein nicht unbedeutender Teil ungelöst zurückblieb, da dieser Rückstand ein körniges Gefüge angenommen hatte. Aus dem im Extraktionskolben befindlichen Äther hatte sich bereits in der Wärme eine feste, zusammenhängende Substanz abgeschieden, ein Verhalten, welches auf die leichte Löslichkeit der amorphen Base in Äther, aber baldige Abscheidung derselben im krystallinischen Zustande aus dieser Lösung zurückzuführen ist. Aus der von dem abgeschiedenen Körper getrennten ätherischen Lösung konnten durch freiwilliges Verdunstenlassen nur noch Spuren eines krystallinischen Körpers erhalten werden; die gesamte Lösung trocknete schliefslich zu einem syrupartigen, braun gefärbten Liquidum ein.

Für die aus dem Äther abgeschiedene krystallinische Masse wurde als geeignetes Lösungsmittel Essigäther ermittelt; die hiermit erhaltene Lösung lieferte nach dem freiwilligen Verdunsten grofse, derbe Krystalle, die sich leicht von dem gleichzeitig ausgeschiedenen braunen Harze durch Auslesen trennen liefsen. Auch der im Soxhlet'schen Apparat verbliebene Rückstand ergab, in Essigäther gelöst, neben viel Harz, ebenfalls Krystalle von derselben Form. Die auf diese Weise gewonnenen Krystalle wurden mit etwas Äther digeriert, um das Harz zu beseitigen, und sodann die Essigätherlösung derselben mit frisch ausgeglühter Tierkohle einige Zeit digeriert. Der freiwilligen Verdunstung überlassen, lieferte die filtrierte Lösung hierauf vollständig farblose, sehr gut ausgebildete, grofse Krystalle.

Auch aus der von den Krystallen getrennten Mutterlauge konnten noch gut ausgebildete, aber schwach gelb gefärbte Krystalle erhalten werden, welche jedoch durch Umkrystallisieren leicht gereinigt werden konnten.

Das gereinigte Alkaloid ist sehr leicht löslich in Chloroform, weniger leicht wird es von Essigäther und Alkohol, sehr schwer von Äther aufgenommen; von Essigsäure, verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure wird die Base dagegen ohne Schwierigkeit farblos gelöst. Der Schmelzpunkt derselben wurde bei 182° ermittelt. Gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien zeigte das Alkaloid folgendes Verhalten:

Lösung 1 : 100.

Quecksilberchlorid	=	weisse Fällung
Phosphowolframsäure	=	„ „
Gerbsäure	=	weifse Fällung, im Überschufs des Fällungsmittels löslich
Kaliumkadmiumjodid	=	weifse Fällung
Bismuthjodidjodkalium	=	rotgelbe Fällung
Quecksilberjodidjodkalium	=	gelblich-weifse Fällung
Phosphomolybdänsäure	=	gelbweifse Fällung
Bromwasser	=	gelbe Fällung.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Alkaloid ohne Färbung auf, erst allmählich bilden sich blafsgelbe Streifen.

Konzentrierte Salpetersäure ruft nur eine Gelbfärbung hervor.

Froehde'sches Reagens veranlafst eine schmutzig braungrüne, dann braungelbe Färbung.

Erdmann'sches Reagens, sowie Vanadinschwefelsäure rufen beide eine rötlich-gelbe Farbenerscheinung hervor.

Eisenchlorid ruft keine Färbung hervor.

Ein Gemisch von Eisenchlorid- und Ferricyankaliumlösung zeigt erst nach längerer Zeit blaugrüne Färbung.

Die Analyse ergab folgende Daten: Bei 100° getrocknet, verliert die Base kein Wasser.

I. 0,2415 der Substanz gaben 0,6050 Kohlensäure und 0,1303 Wasser.
II. 0,1912 der Substanz gaben 0,4918 Kohlensäure und 0,1017 Wasser.
III. 0,2035 der Substanz gaben 0,5096 Kohlensäure und 0,1069 Wasser.
IV. 0,2114 Substanz gaben nach der Methode von Kjeldahl 0,0826 Stickstoff (5,9 ccm $^1/_{10}$ Normalsalzsäure: Rosolsäure als Indikator).

	Gefunden:				Berechnet:
	I.	II.	III.	IV.	$C_{21}H_{21}NO_5$
C	68,32	68,73	68,29	—	68,66 Proz.
H	5,99	5,91	5,83	—	5,72 „
N	—	—	—	3,90	3,81 „

Die gefundenen Werte dürften mit der Formel $C_{21}H_{21}NO_5$ wohl vereinbar sein, um so mehr, als auch die Analyse des Gold- und Platinsalzes, sowie die Methoxylbestimmung entsprechende Werte lieferten.

Über die Krystallform des Alkaloids II hatte Herr Professor Dr. O. Lüdecke die Güte, mir folgendes mitzuteilen:

Die Formen des Alkaloid II gehören dem rhombischen System an; a : b : c ist gleich 0,2642 : 1 : 0,6441; beobachtete Formen [100] [010] [110] [011] [012]; aus den Winkeln 110:010 = 75° 12′ und 012:010 = 72° 9′ wurde obiges Axenverhältnis berechnet:

gemessen:	berechnet:
011 : 110 = 82° 2′	82° 7,5′
110 : 012 = 85° 34,5′	85° 29,5′
$0\bar{1}0 : \bar{1}\bar{1}0$ = 75° 17,5′	75° 12′
$010 : \bar{1}10$ = 75° 12′	„ „
100 : 110 = 15° 34′	14° 48′
$100 : 1\bar{1}0$ = 14° 11′	„ „
$\bar{1}10 : \bar{1}\bar{1}0$ = 29° 42′	29° 36′
011 : 010 = 57° 12	57° 13′

Die Maxima der Auslöschungen liegen auf 100 und 010 symmetrisch den rhombischen Anforderungen entsprechend in den Prismen und Domaflächen parallel und senkrecht zu den Kanten derselben.

α-Homochelidonin-Platinchlorid.

Um die Molekulargröfse dieser Base zu bestimmen, wählte ich das Platin- und Goldsalz. Das Platinsalz wird durch Fällen der salzsauren Lösung des Alkaloids mit Platinchlorid als gelber Niederschlag erhalten. Es gelang jedoch nicht, dieses Salz zur Krystallisation zu bringen. Die Zusammensetzung desselben ergiebt sich aus folgenden Daten:

I. 0,3745 der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° 0,0175 Wasser.

II. 0,3167 verloren im Exsiccator, bis zum konstanten Gewicht getrocknet, 0,0143 Wasser.

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	$(C_{21}H_{21}NO_5HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$
H_2O	4,51	4,51	4,50 Proz.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Daten:

I. 0,3358 getrockneter Substanz gaben nach dem Glühen bis zum konstanten Gewicht 0,0567 Pt.

II. 0,3024 der im Exsiccator bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz gaben 0,0567 Pt.

III. 0,1523 Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale 0,2439 Kohlensäure und 0,0542 Wasser.

IV. 0,1758 Substanz gaben unter den gleichen Bedingungen 0,2817 Kohlensäure und 0,0646 Wasser.

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$(C_{21}H_{21}NO_5HCl)_2PtCl_4$:
C	—	—	43,67	43,70	44,07 Proz.
H	—	—	3,95	4,08	3,84 „
Pt	17,081	17,09	—	—	17,00 „

α-Homochelidonin-Goldchlorid.

Zur Bestimmung der Molekulargröfse ist dieses Salz besonders geeignet, da es leicht in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten ist und daher eine gröfsere Gewähr für die Gleichmäfsigkeit seiner Zusammensetzung bietet, als das Platindoppelsalz. Durch Zusatz von Goldchlorid im Überschufs zu der durch salzsäurehaltiges Wasser bewirkten Auflösung der Base wird es direkt als ein schön sattgelber Niederschlag erhalten; aus alkoholischer Lösung resultierte es dagegen beim freiwilligen Verdunsten in schön gelbrot gefärbten, glänzenden Nadeln. Die Analyse desselben führte zu folgenden Daten:

I. 0,2027 des bei 100° getrockneten, nicht krystallisierten Salzes gaben beim Glühen bis zum konstanten Gewicht 0,0566 Gold.

Das amorphe Salz hatte beim Trocknen bei 100° nur Spuren von Wasser verloren.

II. 0,1645 der krystallisierten Verbindung gaben 0,0456 Gold.

III. 0,1733 gaben beim Glühen 0,0481 Gold.

IV. 0,1819 des Salzes lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale 0,2387 Kohlensäure und 0,0562 Wasser.

V. 0,1288 gaben unter gleichen Bedingungen 0,1683 Kohlensäure und 0,0364 Wasser.

Sowohl bei den Gold-, als auch bei den Platinbestimmungen entwichen bei mäfsigem Erhitzen zuerst Salzsäuredämpfe; bei etwas stärkerem Erhitzen konnte ein deutlicher Geruch von Methylamin wahrgenommen werden.

	Gefunden:					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{21}H_{21}NO_5HClAuCl_3$:
Au	27,92	27,77	27,75			27,83 Proz.
C	—	—	—	35,78	35,64	35,65 „
H	—	—	—	3,43	3,14	3,1 „

Salzsaures α-Homochelidonin.

Das salzsaure Salz des α-Homochelidonins konnte ich wegen seiner leichten Löslichkeit aus Wasser nicht krystallisiert erhalten. Es wurde dasselbe in der Weise dargestellt, dafs die mit salzsäurehaltigem Alkohol bewirkte Lösung der Base mit Äther bis zur beginnenden Trübung versetzt und dann noch mit Äther überschichtet wurde. Es wurde hierdurch eine weifse, flockige Ausscheidung erzielt, die nach dem Absaugen und Trocknen eine seidenglänzende Masse darstellte. Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0,1640 der lufttrocknen Substanz gaben nach dem Trocknen bei bei 100° 0,0129 Wasser.

II. 0,1708 der lufttrockenen Substanz gebrauchten 3,9 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung (Kaliumchromat als Indikator) = 0,014235 HCl.

Gefunden:		Berechnet auf $C_{21}H_{21}NO_5HCl + 2H_2O$:
H_2O	7,86	8,19 Proz.
HCl	8,33	8,3 „

Methoxylbestimmung.

Auch das Alkaloid II ist als ein Methyläther aufzufassen, denn beim Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure wird Jodmethyl gebildet. Zur

quantitativen Bestimmung des Methoxyls wurden nach der schon oben erwähnten Zeisel'schen Methode 0,1521 des Alkaloids mit Jodwasserstoff erhitzt; dieselben lieferten 0,1997 Jodsilber, einem Gehalt von 17,26 Proz. Methoxyl entsprechend.

Berechnet für
$C_{19}H_{15}(OCH_3)_2NO_3$:
$AgJ = 0{,}1944$; oder Methoxyl in Prozenten 16,86.

Auch dieses Alkaloid würde also als ein Dimethyläther einer Verbindung $C_{19}H_{17}NO_5$ anzusprechen sein.

Nach den vorstehenden analytischen Daten dürfte auch dem Alkaloid II die Formel $C_{21}H_{21}NO_5$ zuzuschreiben und dasselbe somit als ein isomeres des β-Homochelidonins anzusprechen sein. Es mag diese Base aus dem auf p. 449 erörterten Gründen vorläufig auch als „Homochelidonin", und zwar zur Differenzierung von Alkaloid III als „α-Homochelidonin", bezeichnet werden.

Die physiologischen Wirkungen des α-Homochelidonins konnten zunächst genauer noch nicht untersucht werden, nach einigen vorläufigen Versuchen des Herrn Professor Dr. Hans Meyer kommt ihm jedoch ebenfalls eine ähnliche, morphiumartige Wirkung wie dem Alkaloid III zu.

Alkaloid V.

(Protopin?)

Das mit der Bezeichnung Alkaloid V versehene Untersuchungsobjekt bestand aus einem gelblich-weifsen, grobkörnigen Pulver, mit der Angabe des Schmelzpunktes 195°. Die Reindarstellung des darin hauptsächlich enthaltenen Alkaloids war mit verhältnismäfsig grofsen Schwierigkeiten verknüpft, da die Krystallisationsfähigkeit der fraglichen Base keine grofse, oder doch von besonderen Bedingungen abhängig zu sein schien.

In Essigäther löste sich die Substanz mäfsig leicht auf; beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung resultierten, neben kleinen, glänzenden Krystallen, der Hauptmenge nach warzenförmige Ausscheidungen von derselben Form wie die, welche sich aus den Mutterlaugen des Alkaloids III ausschieden. Die glänzenden Krystalle erwiesen sich als Alkaloid III. Da letzteres in verdünnter Salzsäure sehr leicht löslich ist, das Alkaloid V aber von diesem Lösungsmittel selbst beim Erwärmen nur schwer aufgenommen wird und nach dem Erkalten der Lösung sich

leicht als Hydrochlorid wieder ausscheidet, wurde die gesamte Menge der Alkaloide in möglichst wenig salzsäurehaltigem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten und mehrtägigem Stehen dieser Lösung resultierten nicht unbeträchtliche Mengen eines salzsauren Salzes. Letzteres wurde von der Mutterlauge getrennt, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und durch Kochen mit Wasser in Lösung gebracht. Die in ammoniakhaltigem Wasser filtrierte Lösung lieferte einen voluminösen Niederschlag (A), welcher nach einiger Zeit krystallinisch zu werden schien. Auch die von dem salzsauren Salz abfiltrierte Mutterlauge wurde mit Ammoniak behandelt und der erhaltene Niederschlag (B) durch Filtration von der ammoniakalischen Flüssigkeit getrennt. Das ammoniakalische Filtrat des letzteren Niederschlages wurde zur Gewinnung des Alkaloids III wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform von der darüberstehenden Flüssigkeit getrennt, und der Destillation im Wasserbade unterworfen. Die Lösung des hierbei verbliebenen, schwach gelb gefärbten, harzartigen Destillationsrückstandes in Essigäther lieferte nach dem freiwilligen Verdunsten in der That nicht unbeträchtliche Mengen des Alkaloids III.

Der Niederschlag (B) wurde nach dem Auswaschen und Trocknen in chloroformhaltigem Alkohol gelöst; beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung schieden sich nur warzenförmige Konglomerate des Alkaloid V aus, die jedoch von kleinen Krystallen durchsetzt zu sein schienen. Der Niederschlag (A) wurde ebenfalls in chloroformhaltigem Alkohol gelöst, und auch aus dieser Lösung beim freiwilligen Verdunsten ebenfalls warzige Abscheidungen gewonnen, welche von kleinen Krystallen durchsetzt waren. Der Schmelzpunkt der letzteren konnte nicht bestimmt werden, da sie fest in den warzenförmigen Körper eingebettet waren. Da ein Vorversuch gelehrt hatte, dafs das nach obigen Angaben gewonnene warzenförmige Alkaloid sich in verdünnter Schwefelsäure, selbst beim Erwärmen, schwer löste, und sich aus dieser Lösung nach dem Erkalten in zusammenhängenden Krusten als schwefelsaures Salz wieder ausschied, so versuchte ich, da alle übrigen Chelidoniumalkaloide in Schwefelsäure leicht löslich sind, dasselbe durch Überführung in das schwefelsaure Salz von den anscheinend noch beigemengten anderen Alkaloiden, speziell dem Chelidonin, zu trennen. Die gesamte Menge des nach obigen Angaben erhaltenen Alkaloids wurde zu diesem Zweck durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht, das nach dem Erkalten der filtrierten Lösung in dichten Krusten aus-

geschiedene Sulfat von der Mutterlauge getrennt, mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, und in einer genügenden Menge Wasser durch Erhitzen von neuem gelöst. Die durch Ammoniak aus dieser Lösung abgeschiedene Base zeigte sich nur noch schwach gelb gefärbt, so dafs sie nach dem Auswaschen und Trocknen in Chloroform, dem etwas Äther zugesetzt war, direkt gelöst werden konnte.

Nach dem freiwilligen Verdunsten dieser Lösung wurde neben den erwähnten warzenförmigen Ausscheidungen noch ein krystallisierter Körper, jedoch in etwas gröfseren Individuen, erhalten, so dafs der Schmelzpunkt desselben bestimmt werden konnte. Sowohl der Schmelzpunkt der Krystalle als auch der des warzenförmigen Körpers lag bei 205°, so dafs wohl angenommen werden konnte, dafs trotz der äufseren Verschiedenheit der beiden Abscheidungen beide Körper identisch seien. Ich suchte daher ein geeignetes Lösungsmittel zu finden, um diese Körper in gut ausgebildete Krystalle überzuführen. Aus reinem Chloroform, von welchem das Alkaloid ziemlich leicht aufgenommen wird, resultierte es nach dem freiwilligen Verdunsten nur als ein schneeweifses, feines Pulver, welches ebenfalls bei 205° schmolz. Verschiedene andere Lösungsmittel, wie Alkohol, Äther, Essigäther, erwiesen sich ebenfalls als ungeeignet, da von diesen Lösungsmitteln das Alkaloid nur schwer gelöst wird. Aus einem Gemisch von viel Chloroform mit wenig Essigäther gelang es mir endlich, diesen Körper in anscheinend einheitlicher Krystallform zu erhalten. Wird jedoch hierbei zu viel Essigäther angewandt, so gelangt das Alkaloid in den erwähnten Warzen zur Abscheidung. Die hierbei erhaltenen Krystalle waren zwar noch von schwach gelber Farbe, jedoch konnten sie durch Umkrystallisieren aus dem erwähnten Lösungsmittel leicht in gewünschter Reinheit erhalten werden. Der Schmelzpunkt dieser völlig farblosen, durchaus einheitlichen Krystalle wurde bei 207° gefunden.

Das auf diese Weise gewonnene Alkaloid enthält kein Krystallwasser. In salzsäurehaltiger Lösung zeigte es gegen allgemeine Alkaloidreagentien folgendes Verhalten:

Lösung 1 : 100.

Quecksilberchlorid	= weifse Fällung.
Phosphowolframsäure	= „ „
Gerbsäure	= weifse Fällung, im Überschufs des Fällungsmittels löslich.

Kaliumcadmiumjodid = weifse Fällung.
Wismutjodidjodkalium = rotgelbe Fällung.
Quecksilberjodidjodkalium = gelblich-weifse Fällung.
Phosphomolybdänsäure = „ „ „
Bromwasser = gelbe Fällung.
Eisenchlorid = ruft keine Färbung hervor.

Ein Gemisch aus Ferricyankalium und Eisenchloridlösung wurde erst nach längerer Zeit grün gefärbt. Kaliumchromat rief eine gelbe Fällung hervor.

In konzentrierter Schwefelsäure löste sich das Alkaloid mit schön blauvioletter Farbe, die nach einiger Zeit schmutzig violett, später vom Rande her grün wurde. Wendet man hierbei einen Krystall des Alkaloids an, so färbt sich derselbe zunächst gelb, bald darauf erscheint er aber fast schwarz gefärbt, während die Schwefelsäure von violetten Streifen durchzogen wird.

Salpetersäure von 30 Proz. wird gelb gefärbt.

Froehde'sches Reagens löst das Alkaloid vorübergehend mit violetter, dann grüner Farbe, jedoch geht letztere sofort in eine schön tiefblaue Farbe über, welche nach einiger Zeit einer schön grünen, lange Zeit andauernden Färbung Platz macht.

Erdmann'sches Reagens wird vorübergehend grün und violett, sodann kornblumenblau, schmutzig blau und endlich schön grün gefärbt.

Vanadinschwefelsäure ruft vorübergehend violette, grüne, blaugrüne Farbenerscheinungen hervor: die ganze Flüssigkeit wird aber bald intensiv blau gefärbt, eine Färbung, die dann erst nach längerer Zeit in grün übergeht.

Der durch Kaliumchromat erzeugte Niederschlag ruft beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure ebenfalls vorübergehend grüne und violette Färbungen hervor, die jedoch schnell einer prachtvollen blauen Farbe weichen, welche längere Zeit anhält, um schliefslich in schmutzig violett, schmutzig grün und braun überzugehen.

Die Analysen, welche ich von diesem Alkaloid, und zwar von der freien Base, dem Hydrochlorid und dem Platindoppelsalze, ausführte, lieferten Werte, die sich den für das Chelidonin und für das Homochelidonin gefundenen nähern.

Ich stehe jedoch vorläufig davon ab, eine Formel für diese Base aufzustellen, da mir das vorliegende analytische Material, welches zu der Formel $C_{20}H_{17}NO_5$ führt, hierfür noch nicht ausreichend zu sein

scheint. Herr G. Koenig, welcher dieses Alkaloid ebenfalls aus *Chelidonium majus*, sowie aus *Sanguinaria canadensis* isolierte, wird hierüber demnächst berichten.

Die Krystalle des Alkaloid V sind nach freundlicher Mitteilung von Herrn Professor Dr. O. Lüdecke monokline Kombinationen von [110] [001] [010] [111]; die Winkelverhältnisse sind dieser Symmetrie entsprechend, doch schwierig festzulegen, weil die Flächen 110 und 010 vielfach geknickt sind. Auf 010 liegt die Auslöschung 12—13° nach oben hinten geneigt.

Nach der Methode von Zeisel konnten in diesem Alkaloid keine Methoxylgruppen nachgewiesen werden.

Ein Vergleich dieses Alkaloids mit anderen Papaveraceenbasen ergab, dafs dasselbe mit dem von O. Hesse[1] aus dem Opium isolierten Protopin und auch mit dem von Eyckman[2] aus der *Macleya cordata* gewonnenen Macleyin eine sehr grofse Ähnlichkeit zeigte. Sowohl der Schmelzpunkt, als auch das Verhalten des Alkaloids gegen Lösungsmittel, die Löslichkeitsverhältnisse seiner Salze, die Reaktionen und die durch die Elementaranalyse gewonnenen Daten zeigen eine grofse Übereinstimmung mit den Angaben jener Forscher. Auch das aus der Stylophoronwurzel gewonnene, gegen 200° schmelzende Alkaloid scheint in naher Beziehung zu dieser Base zu stehen.

Zur besseren Übersicht lasse ich hier eine Zusammenstellung dieser drei neuen Chelidoniumalkaloide in Bezug auf die Formeln, Schmelzpunkte etc. folgen.

	Alkaloid II. α-Homochelidonin	Alkaloid III. β-Homochelidonin	Alkaloid V. Protopin (?)
Schmelzpunkt	182°	159°	207°
Formel	$C_{19}H_{15}(OCH_3)_2NO_3$	$C_{19}H_{15}(OCH_3)_2NO_3$	
Löslichkeitsverhältnisse der reinen Base.			
Äther	schwer löslich	schwer löslich	fast unlöslich
Essigäther . .	mäfsig leicht löslich	leicht löslich	schwer löslich
Alkohol	mäfsig leicht löslich	mäfsig leicht löslich	schwer löslich
Chloroform . .	leicht löslich, die Lösung reagiert *sehr* schwach alkalisch	leicht löslich, *stark* alkalische Reaktion	mäfsig leicht löslich; alkalische Reaktion

[1] Annal. für Chem. u. Pharmac. Supplementband VIII.

[2] Tokio Daigaku X.

	Alkaloid II. α-Homochelidonin	Alkaloid III. β-Homochelidonin	Alkaloide V. Protopin (?)
Löslichkeitsverhältnisse der Base in Säuren.			
Essigsäure . .	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich
Salzsäure . . .	leicht löslich	leicht löslich	schwer löslich
Salpetersäure	schwer löslich	leicht löslich	schwer löslich
Schwefelsäure	leicht löslich	leicht löslich	schwer löslich
Alkaloidreaktionen.			
Schwefelsäure	ohne Färbung gelöst	sofort schön violett	*blauviolett*, schmutzig violett, *grün*
Salpetersäure	gelb	gelb	gelb
Erdmann'sches Reagens . .	rötlich-gelb	gelblich, rasch in *schön violett* übergehend, sehr best. blauviolett, schmutzig violett	grün, violett } vorübergehend, *kornblumenblau*, schmutzig blau, *schön grün*
Froehde's Reagens	schmutzig braungrün, gelbbraun	gelb, violett, grün } vorübergehend, *blau* vom Rande her die ganze Masse durchzieh., sehr best. blaugrün, *intensiv moosgrün*, sehr beständig	violett, grün } vorübergehend, *tief blau* schön grün
Vanadin-Schwefelsäure	rötlich-gelb	gelb, violett, schmutzig grün, blauviolett, } schnell intensiv blau, lange Zeit blaugrün schön grün	violett, grün, blaugrün, } schnell intensivblau, längere Zeit
Ammoniak.			
	wird gefällt	wird nicht gefällt	zum kleinen Teil nicht gefällt.

Im Anschlufs an die vorstehenden Beobachtungen über das Verhalten dieser Alkaloide möchte ich eine Methode zur Darstellung derselben aus der Chelidoniumwurzel bringen:

Das getrocknete und gepulverte Rohmaterial wird wiederholt mit essigsäurehaltigem Alkohol extrahiert, der Alkohol nach Filtration dieser Auszüge und Zusatz von Wasser abdestilliert und das hierbei

eventuell ausgeschiedene Harz durch nochmaliges Filtrieren gesondert. Hierauf wird die Lösung mit Ammoniak versetzt und das die Basen enthaltende Liquidum mit Chloroform im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Das von der ammoniakalischen Flüssigkeit getrennte Chloroform wird der Destillation im Wasserbade unterworfen und der hierbei verbleibende Rückstand in möglichst wenig salzsäurehaltigem Alkohol zu lösen gesucht. Nach dem vollständigen Erkalten wird die alkoholische Flüssigkeit von den nicht gelösten, respektive auskrystallisierten, salzsauren Salzen des Protopins und Chelidonins abfiltriert. Die alkoholische Flüssigkeit wird, nach Zusatz von Wasser, durch Destillation vom Alkohol befreit, mit salzsäurehaltigem Wasser noch stark verdünnt und nach dem Filtrieren mit Ammoniak im Überschufs versetzt. In Lösung bleibt hierbei das β-Homochelidonin, welches aus der ammoniakalischen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Chloroform gewonnen werden kann. Im Niederschlag ist neben α-Homochelidonin das Chelerythrin enthalten; letzteres kann durch längeres Digerieren mit Äther gewonnen werden.

Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Leipzig.

Über die Alkaloide der weifsen Nieswurz (Veratrum album).

Von Georg Salzberger.

(Eingegangen den 31. VII. 1890.)

Die Untersuchungen, über welche ich im nachstehenden Bericht erstatte und die ich auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Professor Dr. med. R. Böhm, im Oktober 1885 begonnen habe, waren auf das Ziel gerichtet, den wirksamen Bestandteil der weifsen Nieswurz, der bis dahin im reinen Zustande noch nicht bekannt war, aufzufinden und zugleich die Angaben früherer Autoren über die Alkaloide dieser Giftpflanze zu revidieren.

Erst nach vierjähriger, unausgesetzter Beschäftigung mit diesem Gegenstand ist es mir gelungen, dieses Ziel der Hauptsache nach zu erreichen; man mag hieraus die Schwierigkeiten ermessen, mit welchen ich zu kämpfen hatte. Bezüglich der Geschichte der auf die Er-

forschung der chemischen Bestandteile von *Veratrum album* gerichteten Bestrebungen muſs ich mich auf einige kurze Notizen beschränken.

Zuerst sind *Rhizoma Veratri albi* wohl von Pelletier und Caventou[1] chemisch untersucht worden. Die Entdecker des Veratrins hielten auch den wirksamen Bestandteil der weifsen Nieswurz für Veratrin, eine Annahme, die denn auch bis auf den heutigen Tag noch nicht ganz aus den einschlägigen Fachwerken verschwunden ist, obwohl weder Pelletier und Caventou, noch irgend einer der späteren Forscher dieselbe durch ausreichende Thatsachen zu stützen vermochten.

Achtzehn Jahre später entdeckte E. Simon[2] in der weifsen Nieswurz eine krystallisierbare Base, die er Jervin nannte. Sie wurde zuerst von Will[3] 1840 analysiert. Die von diesem Autor aufgestellte Formel $C_{60}H_{45}N_2O_5$ (alte Atomgewichte) wurde von Limpricht[4] in $C_{30}H_{45}N_2O_3$ umgeändert. A. Weigand[5] und Weppen[6] glaubten ebenfalls das Vorkommen von Veratrin in Veratrum album bestätigen zu können; von letzterem Autor ist dies um so auffallender, als bekanntlich von ihm eine ausgezeichnete Farbenreaktion des Veratrins beschrieben wird[7]. Dragendorff[8] sprach sich gegen das Vorhandensein von Veratrin in der weifsen Nieswurz aus und lieſs von Tobien[9] die vorhergenannten Arbeiten revidieren. Letzterer fand nur Jervin und eine amorphe von ihm Veratroidin genannte Base.

Für das Jervin stellt Tobien die Formel: $C_{27}H_{47}N_2O_8$ auf, die indessen durch seine analytischen Befunde nicht hinreichend gestützt erscheint, dem Veratroidin[10] wird die Formel: $C_{24}H_{37}NO_7$ zugeschrieben.

[1] Annal. de Chim. et de Physique 14, 69.
[2] Poggendorfs Annal. 41, 569.
[3] Annal. d. Chem. u. Pharm. 35, 116.
[4] Husemann und Hilger, Artikel Jervin S. 383.
[5] Chem. Centralbl. 13. Jahrg. S. 309.
[6] Archiv f. Pharm. 1873.
[7] Fresenius, analytische Zeitschr. Bd. 1, 1862.
[8] Dragendorffs Beitr. zur gerichtl. Chem. 1872, S. 50.
[9] Inaug.-Dissert. Dorpat 1877.
[10] Der Name Veratroidin wurde von Wood dem von Bullock dargestellten wirksamen Alkaloid aus *Veratrum viride*, der officinellen Veratrumart Nordamerikas, beigelegt. Wenn auch noch mehrere Forscher nach dem wirksamen Prinzip dieser Pflanze gefahndet haben, so scheint doch nur Robbins dasselbe in Händen gehabt zu haben, denn er berichtet in einer Sitzung der „pharmaceutischen Gesellschaft“ (Pharm. Journ. and Transact. 1878, Ser. III Vol. VIII) von einem krystallinischen

Einen entschiedenen Fortschritt bezeichnet die Abhandlung von Wright und Luff[1]. Dieselben haben nicht nur die Zusammensetzung des Jervins ($C_{26}H_{37}NO_3$) sicherer als bisher festgestellt, sondern neben dieser Base auch noch zwei andere krystallisierbare Alkaloide: das Rubijervin ($C_{26}H_{43}NO_2$) und das Pseudojervin ($C_{29}H_{43}NO_7$) aufgefunden und analysiert. Von diesen Basen hat aber, wie anderen Orts durch Untersuchungen aus dem hiesigen pharmakologischen Institut dargethan werden wird, nur das Jervin eine, wenn auch schwache toxische Wirkung. Rubijervin und Pseudojervin sind ganz unwirksam. Den eigentlichen wirksamen Bestandteil der weifsen Nieswurz haben wir also auch durch die Untersuchungen Wright und Luff's nicht kennen gelernt; denn ein viertes, von diesen Autoren beschriebenes und mit dem Namen Veratralbin ($C_{28}H_{43}NO_5$) belegtes, amorphes Alkaloid erscheint nicht genügend als chemisches Individuum charakterisiert. Bezüglich der drei krystallisierbaren Basen werde ich im folgenden die Angaben der englischen Chemiker zu bestätigen imstande sein.

Es sind von mir im Laufe von vier Jahren in sechs gröfseren Versuchsreihen zusammen 300 kg *Rhizoma Veratri albi* verarbeitet worden. Auch die Samen der Pflanze, von denen mir allerdings nur eine kleinere Quantität zur Verfügung stand, habe ich untersucht. Ich will den Leser nicht mit einer ausführlichen Beschreibung aller der verschiedenen Methoden ermüden, deren ich mich bei meinen Untersuchungen bediente und beschränke ich mich darauf, nur diejenigen anzugeben, welche sich als brauchbar erwiesen haben.

Um mich aber hierbei möglichst kurz fassen zu können, ist es notwendig, die Hauptergebnisse meiner Arbeit vorweg anzuführen.

Es hat sich herausgestellt, dafs als wirksamster Bestandteil in *Rhizoma Veratri* eine krystallisierbare Base von enormer Giftigkeit enthalten ist, welcher ich den Namen Protoveratrin gebe. Ich fand ferner Jervin, Rubijervin und Pseudojervin und aufser diesen drei bereits bekannten noch ein viertes krystallisierbares Alkaloid, das Proto-

---

Körper, den er aus den Mutterlaugen des Jervins, Veratrins u. s. w. durch Ausschütteln mit Äther erhalten hat und der mit konzentrierter Schwefelsäure genau so reagiert, wie das unten zu beschreibende Protoveratrin: Robbins nennt dieses Alkaloid Veratridin.

Weitere Angaben über diesen Körper liegen aber zur Zeit nicht vor.

[1] Journ. of chem. Soc. 1879.

veratridin. Diese fünf Basen vermochte ich in Mengen zu isolieren, welche zu den erforderlichen Elementaranalysen und der Darstellung der wichtigsten Verbindungen ausreichend waren. Ich bin aber aufserdem neben grofsen Mengen amorpher, noch anderen krystallinischen Alkaloiden begegnet, die nur in geringeren Ausbeuten erhalten werden konnten, und ich glaube daher, dafs mit obigen fünf die Reihe der in *Rhizoma Veratri albi* existierenden Pflanzenbasen noch nicht abgeschlossen sein dürfte. Wirksam sind nur Protoveratrin und Jervin; alle anderen erwiesen sich bisher als ungiftig. Über die genannten fünf Alkaloide werde ich in fünf besonderen Abschnitten berichten.

Eine für die Wahl des Darstellungsverfahrens mafsgebende Thatsache ist die grofse Zersetzlichkeit des Protoveratrins, infolge deren es wohl auch allen meinen Vorgängern entgangen ist. Stärkere Mineralsäuren und hohe Temperaturen dürfen unter keiner Bedingung angewandt werden, wenn dieser Körper erhalten werden soll, während alle die übrigen Alkaloide ein weniger subtiles Verfahren recht wohl vertragen. Ich werde daher zwei verschiedene Methoden zu beschreiben haben.

1. Das Barytverfahren, durch welches man reichliche Mengen Jervin, Rubijervin und Protoveratridin verhältnismäfsig rasch und bequem erhält, aber kein Protoveratrin.

2. Das Metaphosphorsäureverfahren, welches die Gewinnung des Protoveratrins und Pseudojervins gestattet und als Nebenprodukte, allerdings nur geringere Mengen, von Jervin und Rubijervin liefert.

Die Alkaloidausbeuten waren in meinen Versuchen erheblich von einander verschieden. Mit Sicherheit aber kann ich angeben, dafs das ganze Rhizom mit den Nebenwurzeln (*cum fibrillis*) mehr Protoveratrin liefert, als das von den Nebenwurzeln getrennte. Ich vermuthe, dafs aufserdem die Art des Trocknens nicht ohne Einflufs auf die Ausbeute ist. Die oft ziemlich umfangreichen Rhizome trocknen jedenfalls in toto ohne Zuhilfenahme höherer Temperaturen sehr langsam, und es dürfte sich wohl auch für unsere Droge die Vorschrift der Pharmacopoea of the U. St. A. empfehlen, welche das Rhizom von *Veratrum viride* in Querscheiben zerschnitten trocknen läfst.

Die Vorbearbeitung eines Teiles des Materials haben in dankenswerter Bereitwilligkeit die Firmen: Gehe & Comp. in Dresden und R. H. Paulcke in Leipzig übernommen.

I. Das Barytverfahren.

Mittelfein gepulvertes Rhizom wird pro Kilo mit 300 g gepulvertem Barythydrat innig gemischt und mit gerade so viel Wasser (500 g) durchgearbeitet, dafs sich das Gemisch bequem mit Äther ausschütteln läfst. Die angegebene Barytmenge ist, wie der Versuch ergab, hinreichend, um die Alkaloide nahezu vollständig in ätherische Lösung übergehen zu lassen. Das Ausschütteln wurde der Sicherheit wegen in grofsen, 10 Liter fassenden Blechkanistern mit weiter, durch einen aufschraubbaren Messingdeckel mit Kautschukdichtung luftdicht verschliefsbarer Öffnung ausgeführt. Zu einem Kilo Pulver wurden 5 kg Äther verwandt. Dreimaliges Ausschütteln genügte zur nahezu vollständigen Extraktion der Alkaloide. Die dunkelgrün gefärbten Ätherauszüge wurden im lebhaften Wasserstoffstrome bei möglichst niederer Temperatur vom Äther befreit. Die Destillationsrückstände bildeten einen dünnen, dunkelgrünen Syrup von exquisitem Anisgeruch (dieser Geruch war schon beim Anstofsen des Rhizompulvers aufgetreten) und setzten nach mehrtägigem Stehen reichliche Mengen wetzsteinförmiger Krystalle ab, von denen die grüne Mutterlauge durch Abgiefsen getrennt wurde.

Die Krystalle wurden mit Äther auf dem Filter so lange abgewaschen, bis dieser farblos ablief, und bestanden der Hauptmenge nach aus Jervin. Aus 50 kg Pulver erhielt ich 50 g, also 0,1 Proz. von diesem Rohjervin. Beim Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurden aus dem Rohjervin zunächst 2,5 g in Alkohol fast unlösliches Protoveratridin (siehe dieses) abgetrennt, und dann das Jervin, wie in dem einschlägigen Kapitel dargethan, weiter gereinigt und von beigemischtem Rubijervin (2,5 g) getrennt.

Da ich bei den ersten, nach dem Barytverfahren angestellten Versuchen noch keine Kenntnis von der Existenz und den Eigenschaften des Protoveratrins hatte, so habe ich viel Zeit und Mühe darauf verwandt, die Mutterlaugen, welche das Rohjervin abgeschieden hatten und noch sehr grofse Mengen Alkaloids enthielten, weiter aufzuarbeiten. Der Syrup wurde zunächst wieder mit Äther versetzt und von dem nach einiger Zeit entstandenen Bodensatz filtriert, der Äther sodann abdestilliert und der Rückstand mit salzsaurem Wasser ausgeschüttelt. — Dabei verblieb als ein in saurem Wasser unlöslicher Teil ein stark nach Anis riechendes, grünes, fettiges Öl, woraus ich durch Wasserdämpfe einige Gramm eines hellgelben, ätherischen Öls abtrieb, das in

Wasser untersank, zwischen 180 bis 220° siedete und den Anetholgeruch noch heute nach $3^1/_2$jähriger Aufbewahrung in exquisiter Weise besitzt. Die salzsaure, wässerige Flüssigkeit gab, mit Ammoniak alkalisiert, eine starke Trübung, die sich durch Erhitzen in einen voluminösen Niederschlag verwandelte. Ich vermutete hiernach (vgl. Schmidt und Köppen[1]) die Anwesenheit veratrinähnlicher Alkaloide und fällte daher unter Erhitzen mit Ammoniak. Der abfiltrierte, sehr voluminöse Niederschlag wurde mit kochend heifsem Wasser gewaschen und dann zwischen Fliefspapier bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. So wurde ein bräunliches, amorphes, stark niesenerregendes Pulver erhalten, das beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure sich anfänglich schwach rosa, hierauf orangeviolett und schwach grünlich färbte.

Bei den Fällungen in der Hitze war mir das Auftreten an Buttersäurereste erinnernder Gerüche aufgefallen. Dies liefs auf Zersetzungsvorgänge schliefsen, und ich wagte daher nicht, die weitere Reinigung des amorphen Alkaloidgemisches durch Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak zu wiederholen. Es wurde daher das amorphe Pulver konsequent so lange mit ganz absolutem Äther behandelt, bis schliefslich ein klar und ohne Rückstand in Äther löslicher Körper resultierte. Aus den durch Äther wiederholt bewirkten Abscheidungen wurden noch etwas Protoveratridin und Rubijervin gewonnen.

Als in Äther vollkommen löslich verblieb schliefslich eine gröfsere Menge (10 g) eines fast farblosen, amorphen Pulvers, das sehr heftiges Niesen verursachte und zu 2 mg ein Kaninchen in kurzer Zeit tötete. Es war leicht löslich in Äther, Äthyl-, Amyl- und Methylalkohol, schwer löslich in Benzin, Benzol und Ligroin. Der Schmelzpunkt lag zwischen 130 bis 135° C. Konzentrierte Schwefelsäure gab mit dieser Base eine lebhaft rote Farbe mit schwach grünlichem Rande; mit verdünnter Salzsäure entstand eine schwach rosa gefärbte, grün fluorescierende Lösung, deren Färbung beim Erwärmen wieder verschwand; mit konzentrierter Salpetersäure erhielt ich eine schwache Rotfärbung. Die Verbrennungen der bei 105° C. getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate:

I. 0,2524 g lieferten: 0,6115 g CO_2 = 66,07 Proz. C, 0,2058 g H_2O = 9,06 Proz. H.

---

[1] Archiv d. Pharm. 1877.

II. 0,2868 g lieferten: 0,6950 g CO_2 = 66,09 Proz. C, 0,2290 g H_2O = 8,87 Proz. H.
III. 0,2816 g lieferten: 0,6751 g CO_2 = 65,38 Proz. C, 0,2181 g H_2O = 8,60 Proz. H.
IV. 0,2712 g lieferten: 0,6705 g CO_2 = 67,42 Proz. C, 0,2117 g H_2O = 8,67 Proz. H.

Die in den Grenzen von 2 Proz. schwankenden Kohlenstoffwerte aus obigen Analysen waren der Annahme, dafs ein einheitlicher Körper vorlag, nicht günstig. Tobien hatte für sein Veratroidin im Mittel 63,41 Proz. und 8,02 Proz. H, Wright und Luff für das Veratralbin 70,96 Proz. C und 9,27 Proz. H gefunden, so dafs also die Ergebnisse meiner Analysen gerade in der Mitte zwischen denen Tobien's und der englischen Autoren liegen. Meine Bemühungen, den amorphen Körper durch verschiedene, hier der Kürze halber nicht näher zu beschreibenden Prozeduren weiter zu reinigen, hatten schliefslich den Erfolg, dafs von der amorphen Base so gut wie nichts übrig blieb und an ihrer Stelle krystallinische Alkaloide auftraten, die sich als Protoveratridin und Rubijervin erwiesen. Auch bei verschiedenen anderen meiner Versuche bin ich ganz ähnlichen, mehr oder weniger giftigen und niesenerregenden, amorphen Alkaloiden begegnet, bei denen ich aber immer die gleichen ungünstigen Resultate erhielt.

Ich glaube daher, dafs diese Körper Gemenge mehr oder weniger weit fortgeschrittener Zersetzungsprodukte des Protoveratrins sind und zu diesem Alkaloid etwa in dem Verhältnisse stehen, wie die früher im Handel ausschliefslich vorkommenden amorphen Aconitine zu dem krystallisierbaren reinen Aconitin.

Dafs auch Tobien's Veratroidin und Wright und Luff's Veratralbin solche Gemische von Zersetzungsprodukten waren, ist mir aufserordentlich wahrscheinlich.

II. Das Metaphosphorsäureverfahren.

Dafs ich schliefslich den wirksamen Bestandteil der weissen Nieswurz in reiner Form auffand, verdanke ich hauptsächlich dem Umstande, dafs ich alsbald anfing, genau darauf zu achten, inwieweit durch meine Prozeduren die Wirksamkeit der vorliegenden Präparate vermehrt oder vermindert wurde. Das Metaphosphorsäureverfahren, wie ich es nachstehend beschreiben werde, ist das Resultat vieler sorgfältiger Versuche und hat mich zuletzt niemals im Stiche gelassen. Ich möchte noch die

Bemerkung vorausschicken, dafs das Protoveratrin sehr leicht aus der gepulverten Droge in reines, kaltes Wasser übergeht, sich aber aus dem aufserordentlich stark wirkenden und sehr sauer reagierenden wässerigen Auszug nach meinen bisherigen Erfahrungen nicht in krystallinischer Form isolieren läfst.

Geht man auf die Gewinnung krystallisierten Protoveratrins aus, so ist es notwendig, die Rohdroge zunächst durch Extrahieren mittels Äthers oder Petroleumbenzins von fett- und harzartigen Stoffen möglichst zu befreien.

Auf diese Weise kam ich in den Besitz von 6 kg (also 2,0 Proz.) eines grünen, mit braunen Harzklümpchen versetzten Fettes, in welchem reichliche Mengen charakteristischer Fettsäurekrystalle eingebettet lagen. Das mit Äther erschöpfte Pulver liefs ich sodann mit 80 proz. Alkohol extrahieren und von den alkoholischen Auszügen den Weingeist im Vakuum abtreiben.

Dieses dünnflüssige Extrakt wurde in Portionen von je 500 g zunächst mit 5 l essigsaurem Wasser angerührt, von den hierin unlöslichen Bestandteilen schnell abfiltriert, und nun die Flüssigkeit so lange mit fester Metaphosphorsäure behandelt, bis kein weiterer Niederschlag mehr entstand. Durch dieses Verfahren wird eine bedeutende Reinigung der Alkaloidlösung erzielt. Es werden grofse Mengen amorpher Stoffe, aufserdem aber Jervin und Rubijervin in unlöslichen Verbindungen abgeschieden. Die von dem voluminösen Niederschlag auf grofsen Faltenfiltern rasch abfiltrierte Flüssigkeit erscheint bedeutend heller als zuvor. Sie wird nun mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt (wobei kein Protoveratrin gefällt wird), von dem geringen flockigen Niederschlag abermals rasch durch Filtration getrennt und nun sofort mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren des Äthers scheidet sich gewöhnlich das Protoveratrin schon im Destillationsgefäfs krystallinisch aus und kann dann, von den hellen, syrupösen Mutterlaugen getrennt, verhältnismäfsig leicht aus starkem Alkohol umkrystallisiert und von den zugleich vorhandenen kleinen Mengen Rubijervins und Jervins isoliert werden.

Aus den bereits mit Äther ausgeschüttelten Flüssigkeiten erhielt ich durch weiteres Erschöpfen mit Chloroform das Pseudojervin. Protoveratridin wird bei der Anwendung des Metaphosphorsäureverfahrens nicht erhalten, ein Umstand, der dafür spricht, dafs diese krystallinische Base ein Zersetzungsprodukt des Protoveratrins ist.

Aus dem Samenextrakt konnte ich kein Protoveratrin und Pseudojervin gewinnen. Der Niederschlag, der in der abfiltrierten essigsauren Extraktlösung auf Zusatz von Ammoniak entstand, enthielt zum gröfsten Teile Rubijervin, dem nur Spuren Jervins beigemengt waren. Durch Ausschütteln mittels Äthers entzog ich dem Filtrat eine wetzsteinförmig krystallisierende Base, die mit konzentrierter Schwefelsäure einen violetten Farbenton erzeugte, zwischen 195 bis 200° C. schmolz und ein ähnliches, wenn auch schwächeres Vergiftungsbild zeigte wie Protoveratrin. Die Ausbeute war äufserst gering, und ich mufste deshalb weitere Versuche damit unterlassen.

1. Protoveratrin.

Das Protoveratrin krystallisiert, wie bereits oben bemerkt, in der Regel schon beim Abdestillieren der ätherischen Lösung an den Wänden des Destillationsgefäfses zum Teil aus. Ich brachte die Mutterlauge gewöhnlich in eine Krystallisierschale, spülte die den Wänden anhaftenden Krystalle mit etwas Äther nach und liefs dann einige Tage unter einer Glocke stehen, bis keine Vermehrung der Krystallisation mehr wahrzunehmen war. Dann gofs ich die Mutterlauge ab, wusch die Krystalle auf dem Filter mit wenig Äther und benutzte zum Umkrystallisieren absoluten Alkohol. Das letzte Verfahren kann nun noch mit bedeutenden Verlusten verbunden sein, die bis zur Hälfte der vorhandenen Menge anwachsen können, wenn man nicht besondere Wege einschlägt, die ich erst ganz zuletzt aufgefunden habe. Protoveratrin ist nämlich in absolutem Alkohol um so schwieriger löslich, je reiner es ist und hat die unangenehme Eigentümlichkeit, dafs es aus den verdünnten alkoholischen Lösungen nur zum Teil sich wieder krystallinisch abscheidet, zum anderen aber beim langsamen und noch mehr beim schnellen Verdunsten in gefärbte Syrupe sich umwandelt, die durch kein Mittel mehr zum Krystallisieren zu bringen sind.

Mit unerheblichen Verlusten gelang mir das Reinigen und Umkrystallisieren auf folgende Weise: Die mit Äther abgewaschenen, gewöhnlich schon fast farblosen Krystalle werden in einem Kolben mit wenig Alkohol übergossen und auf dem Dampfbad zum lebhaften Kochen erhitzt. Nach einigen Minuten wird die gesättigte Lösung durch ein auf dem Heifswassertrichter befindliches Filter rasch von den im Kolben verbleibenden Krystallen in eine Krystallisierschale abgegossen, worin alsbald die Krystallisation beginnt und in kurzer Zeit

beendet ist. Der über den Krystallen stehende Alkohol (die Mutterlauge) wird nun auf die im Kolben verbliebenen Krystalle zurückgegossen, wieder gekocht, durch dasselbe Filter filtriert, und das so oft wiederholt, bis die ganze Krystallmenge umkrystallisiert ist. Zuletzt ist der bei dem häufigen Kochen verdunstete Alkohol zu ersetzen.

Die Gesammtausbeute an Protoveratrin ist eine sehr geringe und belief sich bei dem einen Versuche, den ich als brauchbaren Mafsstab verwenden kann, auf 0,3 g pro Kilo.

Das Alkaloid krystallisiert aus verdünnteren Lösungen in mikroskopischen, aufserordentlich dünnen, scheinbar rechteckigen, vierseitigen Täfelchen, die häufig auch durch Abschnitte zweier Diagonalecken sechsseitig sind. Aus konzentrierterer Lösung schiefst es in wohlausgebildeten, in maximo 1 bis 2 mm grofsen, farblosen, glänzenden Krystallen an, die dem monoklinen System angehören dürften. Sie bilden (siehe Fig. 1 der Tafel I) mehr oder weniger dicke, sechseckige Tafeln, die von zehn Flächen (4 fünfeckigen, 4 viereckigen und 2 sechseckigen) begrenzt sind. Die Krystalle sind luftbeständig und im ganz reinen Zustand fast in allen Lösungsmitteln schwer löslich; ganz unlöslich in Wasser, Benzol und Petroläther. Chloroform und kochender 96proz. Alkohol lösen verhältnismäfsig reichliche Mengen. Von kaltem Äther wird sehr wenig, etwas mehr von kochendem aufgenommen.

Die alkoholische Lösung bläut deutlich rotes Lackmuspapier. Verdünnte Säuren lösen das Alkaloid mit Ausnahme von Essigsäure rasch. Die Lösung ist anfangs geschmacklos, bringt aber allmählich einen bitteren Geschmack und ein starkes Gefühl der Vertaubung auf der Mund- und Lippenschleimhaut hervor. In die Nase gebracht, bewirken minimale Stäubchen aufserordentlich heftiges Niesen.

Das Protoveratrin ist aufserordentlich giftig und tötet in subcutan applizierten Dosen von 0,5 mg ausgewachsene Kaninchen.

In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die zu Pulver zerdrückten Krystalle langsam mit grünlicher Farbe auf, die später in kornblumenblau und nach einigen Stunden in violett übergeht. Reibt man Protoveratrin in demselben Verhältnis, wie zur Veratrinreaktion, mit Zucker zusammen und bringt dazu konzentrierte Schwefelsäure, so entsteht erst eine grünliche Farbe, die nach und nach in olivgrün, schmutzig grün und zuletzt in dunkelbraun übergeht, also ganz anders wie beim Veratrin. Eine mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmte Probe färbt sich anfangs hell-, später dunkelkirschrot und entwickelt

nach Isobuttersäure riechende Dämpfe. Ebenso verhält sich Protoveratrin beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure und Phosphorsäure. Konzentrierte Salzlösungen des Protoveratrins werden durch Ammoniak schon in der Kälte, verdünnte erst beim Erwärmen gefällt. In letzterem Falle scheidet sich die Base in Form vierseitiger Täfelchen quantitativ aus der Lösung ab.

Durch Nessler's Reagens, Goldchlorid, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumcadmiumjodid, Phosphorwolframsäure und Pikrinsäure werden in den Salzlösungen starke Niederschläge erzeugt, Gerbsäure, Platinchlorid und Quecksilberchlorid erzeugen keine Fällungen. Protoveratrin schmilzt unter Schwärzung bei 245—250° C.

Die Elementaranalysen der bei 115° getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate:

I. 0,2635 g lieferten: 0,5900 g CO_2 und 0,1885 g H_2O.
II. 0,2680 g lieferten: 0,6020 g CO_2 und 0,1940 g H_2O.
III. 0,4200 g lieferten: 8 ccm feuchten N bei 17° C und 763 mm Druck = 2,22 Proz. N.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{32}H_{51}NO_{11}$	I.	II.	III.
C = 61,44 Proz.	61,06 Proz.	61,26 Proz.	—
= 8,16 „	7,95 „	8,04 „	—
N = 2,24 „	—	—	2,22 Proz.

Protoveratrin-Goldchlorid, $C_{32}H_{51}NO_{11}HCl.AuCl_3$.

Das Molekulargewicht bestimmte ich mit Hilfe des Golddoppelsalzes, welches sich als voluminöser, goldgelber, amorpher Niederschlag aus einer frisch bereiteten, schwachsalzsauren Lösung auf Zusatz von Goldchlorid abschied. Diesen Niederschlag sammelte ich sofort auf einem Saugfilter, wusch mit ganz wenig Wasser aus, preßte zwischen Fliefspapier die anhängende Flüssigkeit ab und trocknete das Salz schliefslich vor Licht geschützt über Schwefelsäure. Versuche, das Golddoppelsalz aus verschiedenen Lösungsmitteln krystallinisch zu erhalten, schlugen fehl.

Die erhaltene, lufttrockene Substanz verlor, bis auf 120° getrocknet, nicht an Gewicht und ist demnach frei von Krystallwasser. Beim Verbrennen des Golddoppelsalzes entwickelte sich ein deutlicher Isobuttersäuregeruch.

I. 0,2665 g hinterliefsen nach dem Glühen: 0,0540 g Au.
II. 0,3160 g hinterliefsen: 0,0640 g Au.

Berechnet für:	Gefunden: I.	II.
$C_{32}H_{51}NO_{11}HCl \,.\, AuCl_3$ Au = 20,38 Proz.	20,26 Proz.	20,25 Proz.

Die Darstellung anderer zur Analyse verwendbarer Salze ist mir nicht gelungen.

Aus mancherlei Versuchen und Beobachtungen darf ich schliefsen, dafs sich das Alkaloid in saurer Lösung rasch zersetzt. So zeigten z. B. zu Wirkungsproben angefertigte Salzlösungen regelmäfsig schon nach wenigen Tagen eine bedeutende Abnahme der Wirksamkeit. Aufserdem tritt in der schwefelsauren Lösung schon nach kürzester Zeit der charakteristische Geruch nach Isobuttersäure so stark auf, dafs er wohl unter den Reaktionen aufgezählt zu werden verdient, welche zur Erkennung des Protoveratrins dienen können. Dieses Verhalten läfst vermuten, dafs die neue Base, analog dem Veratrin, eine esterartige Verbindung ist. Als ich in der Absicht, ein schwefelsaures Salz darzustellen, 0,35 g Protoveratrin in schwefelsaurer Lösung über Schwefelsäure langsam verdunsten liefs, entwickelte sich schon am zweiten Tag der Geruch nach Isobuttersäure. Nach einiger Zeit schieden sich vierseitige, rhombische Plättchen ab, die sich mit konzentrierter Schwefelsäure schön violett färbten und beim Umkrystallisieren sich in Prismen verwandelten, deren Schmelzpunkt zwischen 150—160 ° C. lag. Die Wirkung hatte bedeutend abgenommen, und es lag hier auf jeden Fall schon ein Spaltungsprodukt des Protoveratrins vor. Leider fehlte es mir an Material, um einen Spaltungsversuch in gröfserem Mafsstabe auszuführen.

Die Vergleichung der Formeln des Protoveratrins: $C_{32}H_{51}NO_{11}$ und Veratrins: $C_{32}H_{49}NO_9$ läfst auf eine nähere Verwandtschaft dieser beiden Alkaloide mit einander schliefsen. Ihre Identität glaube ich durch die vorstehend mitgeteilten Thatsachen als ausgeschlossen ansehen zu dürfen. Zudem ist auch die Wirkung des Protoveratrins nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ wesentlich von der des Veratrins verschieden. Näheres über die pharmakologischen Eigenschaften der neuen Base wird anderen Ortes berichtet werden.

2. Protoveratridin.

Beim Barytverfahren hatte ich aufser Jervin und Rubijervin zwei Basen erhalten, welche in Gestalt vierseitiger Plättchen krystallisierten

und mit konzentrierter Schwefelsäure sich rotviolett färbten. Beim Metaphosphorsäureverfahren waren mir diese Körper nicht begegnet. Dagegen erhielt ich, wie oben bemerkt, aus Protoveratrin gelegentlich einen Körper von der gleichen Schwefelsäurereaktion. Diese beiden Alkaloide lagen mir in etwas gröfserer Menge vor, und ich konnte sie analysieren. Ich habe für das eine derselben, dessen Formel sich mit einiger Sicherheit feststellen liefs, den Namen Protoveratridin gewählt, weil meine Beobachtungen es wahrscheinlich machen, dafs er und wohl auch der andere sich ähnlich verhaltende Körper als Spaltungsprodukte des Protoveratrins auftreten.

Das im nachstehenden zu besprechende Protoveratridin (ca. 6 g) gewann ich bei der Barytmethode aus dem in Spiritus fast unlöslichen Teil des Rohjervins, und aufserdem bei den bereits früher (p. 467 und 468) beschriebenen Versuchen, welche auf die Reinigung der beim Barytverfahren erhaltenen, amorphen Base hinzielten. Die Base war nur durch grofse Mengen Chloroforms und 95proz. Alkohols in Lösung zu bringen. Durch mehrfaches Umkrystallisieren erhielt ich sie schliefslich in der Form farbloser, vierseitiger Plättchen (vgl. Fig. 2 der Tafel I), deren Schmelzpunkt bei 265° C. lag. In Alkohol, Chloroform, Methylalkohol und Aceton ist Protoveratridin sehr schwer löslich, unlöslich in Benzol, Petroläther und Äther. Es wirkt nicht niesenerregend und ist ungiftig, doch schmeckt die Lösung in verdünnten Säuren sehr bitter. Bei Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht anfangs eine violette, dann eine kirschrote Farbe, die genau mit der Endreaktion des Veratrins übereinstimmt. Eine Lösung in starker Salzsäure färbt sich beim Erwärmen hellroth, ebenso wie eine salzsaure Veratrinlösung, aber unter Entwickelung eines deutlichen Isobuttersäuregeruchs. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht erst eine hellblutrote, später eine karmoisinrote Färbung und gleichfalls ein unverkennbarer Isobuttersäuregeruch. Besonders diese sehr intensiv auftretenden Gerüche, die, wie oben bemerkt, auch beim Protoveratrin entstehen, deuten auf nähere Beziehung zu letzterer Base hin. In verdünnten Säuren löst sich Protoveratridin rasch auf und scheidet sich nach kurzer Zeit auf Zusatz von Ammoniak krystallinisch wieder ab. Die schwefelsaure Lösung giebt mit Phosphorwolframsäure, Pikrinsäure, Gerbsäure und Quecksilberjodidjodkalium starke Niederschläge, keine mit Platinchlorid, Kaliumcadmiumjodid und Millons Reagens. Beim Erhitzen der lufttrockenen Substanz auf 105° C. fand keine Gewichtsabnahme statt.

I. 0,3395 g lieferten bei der Verbrennung im offenen Rohr mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale: 0,7755 g CO_2 und 0,2585 g H_2O.

II. 0,2440 g gaben, im einseitig geschlossenen Rohre mit chromsaurem Blei verbrannt: 0,5600 CO_2 und 0,1985 H_2O.

III. 0,2700 g lieferten 0,6165 g CO_2 und 0,2125 g H_2O.

IV. 0,3390 g lieferten 9 ccm feuchten N bei 14° C. und 765 mm Druck = 3,14 Proz. N.

V. 0,4220 g lieferten 11 ccm feuchten N bei 14° C. und 752 mm Druck = 3,03 Proz. N.

Berechnet für:	Gefunden:			Gefunden
$C_{26}H_{45}NO_8$	I.	II.	III.	im Mittel:
C = 62,52 Proz.	62,29 Proz.	62,59 Proz.	62,27 Proz.	C = 62,38 Proz.
H = 9,01 „	8,46 „	9,04 „	8,74 „	H = 8,75 „
N = 2,8 „	IV. 3,14 Proz.		V. 3,03 Proz.	N = 3,08 „

Protoveratridin — Platinchlorid,

$$(C_{26}H_{45}NO_8HCl)_2PtCl_4 + 6H_2O.$$

Zur Bestimmung der Molekulargröfse des Protoveratridins verwendete ich das Platindoppelsalz. Wie ich schon oben bei den Reaktionen angeführt habe, giebt eine Salzlösung des Protoveratridins mit Platinchloridlösung keine Fällung, setzt man aber Alkohol hinzu, so scheidet sich nach einiger Zeit das Doppelsalz in Gestalt grofser sechsseitiger Platten aus. Dieselben sammelte ich auf einem Filter, wusch einige Male mit Alkohol nach und trocknete über Schwefelsäure. Beim Erhitzen auf 100° C. verlor das Salz sein Krystallwasser.

0,2145 g verloren 0,0150 g Krystallwasser.

I. 1995 g hinterliefsen im Tiegel, bis zum konstanten Gewicht geglüht, 0,0268 g Pt.

II. 0,1730 g hinterliefsen nach dem Glühen 0,0235 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_{26}H_{45}NO_8HCl)_2PtCl_4 + 6H_2O$.	I.	II.
Pt = 13,81 Proz.	13,43 Proz.	13,58 Proz.
$6H_2O$ = 7,13 „	6,99 Proz. H_2O.	

Beim vorsichtigen Einäschern war anfangs ein deutlicher Scatolgeruch bemerkbar.

Bei den Versuchen, die durch das Barytverfahren erhaltene, amorphe Base zu reinigen, hatte ich aufser dem Protoveratridin noch eine andere Base gewonnen, die in der Schwefelsäurereaktion und in der Krystallform mit diesem übereinstimmte, jedoch durch einen anderen Schmelz-

punkt (derselbe lag zwischen 190 bis 205°) ausgezeichnet war und sich aufserdem in starkem Spiritus sehr leicht löste. Ich konnte mit diesem Körper nur zwei Elementaranalysen ausführen. Die Verbrennungen der bei 110° getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate:

I. 0,2510 g lieferten: 0,5380 g CO_2 = 58,45 Proz. C, 0,1945 g H_2O = 8,61 Proz. H.

II. 0,2060 g lieferten: 0,4395 g CO_2 = 58,18 Proz. C, 0,1615 g H_2O = 8,71 Proz. H.

Diese Werte liefsen sich etwa mit der Formel $C_{26}H_{45}NO_{10}$ in Einklang bringen, welche C = 58,75 Proz. und H = 8,47 Proz. verlangen würde.

3. Pseudojervin.

Wie schon erwähnt, wurde das Pseudojervin bereits von Wright und Luff entdeckt. Sie haben es rein dargestellt, analysiert und die Formel $C_{29}H_{43}NO_7$ aufgestellt. Durch die Barytmethode gelang es mir nicht, dasselbe zu erhalten, was wahrscheinlich in der aufserordentlichen Schwerlöslichkeit desselben in Äther seinen Grund hatte. Erst durch die Metaphosphorsäuremethode glückte mir die Isolierung desselben, und zwar durch Ausschütteln der schon mit Äther erschöpften Flüssigkeit mittels Chloroforms. Der Chloroformrückstand war zunächst völlig amorph, erst bei der nachträglichen Behandlung mit starkem Alkohol kamen krystallinische, kugelrunde Gebilde zum Vorschein, welche schon bei der leisesten Erschütterung genau in der Äquatorzone auseinanderfielen. Aus Spiritus, in welchem das Pseudojervin sehr schwer löslich ist, krystallisiert es in breiten, dünnen, sechsseitigen Tafeln mit etwas abgerundeten Ecken, welche das Licht stark brechen.

Die Ausbeute war gering, nur 2,5 g standen mir zur Verfügung. Chloroformhaltiger Spiritus löst Pseudojervin leichter auf als reiner Spiritus, noch leichter ist es in einem Gemisch von Methylalkohol und Chloroform und reinem Chloroform löslich. In Benzol ist es schwer löslich; fast unlöslich in Petroläther, Äther und Toluol. Die alkoholische Lösung bläut rotes Lackmuspapier.

Das schwefelsaure Salz krystallisiert in wohlausgebildeten, langen Prismen, die in Wasser leicht löslich sind; das salzsaure Salz, welches sich in undeutlichen Sphärokrystallen ausscheidet und sich aus Alkohol gallertartig absetzt, ist in Wasser schwer löslich. So aufserordentlich schwer löslich, wie es Wright und Luff beschreiben, so dafs es selbst

mit heifsem Wasser ausgewaschen werden könnte, habe ich es nicht gefunden.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Pseudojervin mit grüner Farbe auf, die bald in schmutzig grün übergeht. Den Schmelzpunkt fand ich zwischen 300 bis 307° C. liegend (Wright und Luff gaben 299° an).

Aus seinen Salzlösungen wird Pseudojervin durch Ammoniak käsig gefällt. In der schwefelsauren Lösung erzeugen Goldchlorid, Kaliumcadmiumjodid, Quecksilberjodidjodkalium, Pikrinsäure, Gerbsäure und Phosphorwolframsäure Niederschläge, während sie durch Platinchlorid nicht gefällt wird.

Pseudojervin enthält kein Krystallwasser. Zur Elementaranalyse wurde die bei 110° getrocknete Substanz verwendet.

I. 0,1395 g lieferten: 0,3435 g CO_2 und 0,1065 g H_2O.
II. 0,2175 g lieferten: 0,5370 g CO_2 und 0,1615 g H_2O.
III. 0,1375 g lieferten: 3,5 ccm feuchten N bei 755 mm Druck und 20° C. = 2,89 Proz. N.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{29}H_{43}NO_7$	I.	II.	III.
C = 67,31 Proz.	67,15 Proz.	67,33 Proz.	—
H = 8,31 „	8,48 „	8,25 „	—
N = 2,70 „	—	—	2,89 Proz.

Pseudojervingoldchlorid, $C_{29}H_{43}NO_7HCl, AuCl_3$.

Versetzt man die salzsaure Lösung des Pseudojervins mit einer Lösung von Goldchlorid, so fällt sofort das Doppelsalz in gelben Flocken aus. Ich prefste den rasch filtrierten, goldgelben Niederschlag zwischen Fliefspapier ab und trocknete ihn, vor Licht geschützt, über Schwefelsäure. Es gelang mir nicht diese Verbindung aus Alkohol krystallinisch zu erhalten.

Das lufttrockene Doppelsalz verlor, bei 80° getrocknet, nicht an Gewicht. Bei 80° getrocknet hinterliefsen

0,2765 g beim Glühen im Tiegel bis zum konstanten Gewicht 0,063 g Au = 22,78 Proz. Au.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{29}H_{43}NO_7HCl,AuCl_3$	
Au = 22,95 Proz.	22,78 Proz.

Wie ersichtlich, zeigen obige Befunde mit denen Wright und Luff's und der von diesen Autoren aufgestellten Formel $C_{29}H_{43}NO_7$ befriedigende Übereinstimmung.

4. Jervin.

Das in reichlichster Menge in *Veratrum album* anzutreffende Alkaloid ist das Jervin. Sowohl durch die Baryt-, als auch durch die Metaphosphorsäuremethode hatte ich dasselbe in guter Ausbeute erhalten. Bei der ersteren bestand der aus der ätherischen Lösung abgeschiedene unlösliche, krystallinische Rückstand zum gröfsten Teil aus Jervin, bei letzterer war es zumeist in den mit Metaphosphorsäure erhaltenen Niederschlägen vorhanden. Zur Trennung vom begleitenden Rubijervin verfolgte ich das Verfahren von Wright und Luff, welches darin besteht, dafs man die Krystallmasse mit verdünnter Schwefelsäure bei mäfsiger Wasserbadtemperatur digeriert. Von dem in Wasser fast unlöslichen Jervinsulfat filtrierte ich nun das in Lösung befindliche schwefelsaure Rubijervin ab, wusch einige Male mit destilliertem Wasser nach, trocknete und regenerierte schliefslich das freie Jervin durch Kochen mit Alkohol und kohlensaurem Natron. Aus Alkohol mehrere Male umkrystallisiert, erhielt ich es in Form atlasglänzender, prismatischer Krystalle (vergl. Fig. 3 der Tafel I), die sich aus konzentrierten Lösungen oft wetzsteinförmig ausschieden.

Jervin ist im Äthylalkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, Chloroform und Aceton nicht allzuschwer löslich, sehr schwerlöslich in Äther und fast unlöslich in Benzol und Petroläther. Seine Salzlösungen werden durch Pikrinsäure, Phosphorwolframsäure, Quecksilberjodidjodkalium, Gold- und Platinchlorid gefällt, durch Gerbsäure und Kaliumcadmiumjodid nur getrübt und durch Quecksilberchlorid gar nicht verändert; durch Ammoniak wird die Base krystallinisch, in zarten Nädelchen niedergeschlagen.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Alkaloid anfangs gelblich auf, diese Farbe geht dann in grün und zuletzt in schmutzig grün über. Bezüglich dieser Farbenreaktionen stimmt es genau mit denen des Pseudojervins überein. Beim Kochen mit starker Salzsäure tritt aufser schwacher Gelbfärbung nichts Bemerkenswertes hervor.

Mit Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure bildet das Jervin in Wasser sehr schwerlösliche Salze, mit Essigsäure und Phosphorsäure leichtlösliche Verbindungen. Den Schmelzpunkt des reinen Jervins fand ich bei 238 bis 242° C. (Wright und Luff geben 237° an). Krystallwasser habe ich beim Trocknen bis 100° C. nicht beobachten können. Wenn solches vorhanden gewesen wäre, wie Wright und Luff angeben, so müfste es schon beim Stehen über Schwefelsäure entwichen

sein, was durchaus nicht so unwahrscheinlich ist, da der Gewichtsverlust durchschnittlich 6,35 Proz. betrug, immerhin 2,16 Proz. mehr, als einem Molekül Krystallwasser entspräche.

I. 0,3255 g Substanz verloren über Schwefelsäure 0,0208 g an Gewicht = 6,39 Proz. H_2O.

II. 0,3240 g Substanz verloren 0,0205 g an Gewicht = 6,33 Proz. H_2O.

Bei der Verbrennung der bei 100° getrockneten Base erhielt ich folgende Werte:

I. 0,3032 g lieferten: 0,8407 g CO_2 = 75,61 Proz. C, 0,2458 g H_2O = 9,01 Proz. H.

II. 0,3020 g lieferten: 0,8375 g CO_2 = 75,62 Proz. C, 0,2485 g H_2O = 9,14 Proz. H.

III. 0,2940 g lieferten: 0,8155 g CO_2 = 75,64 Proz. C, 0,2430 g H_2O = 9,18 Proz. H.

IV. 0,2025 g lieferten: 0,5640 g CO_2 = 75,95 Proz. C, 0,1695 g H_2O = 9,30 Proz. H.

V. 0,3625 g lieferten 10,8 ccm feuchten N bei 14° C. und 756 mm Druck = 3,49 Proz. N.

Berechnet für: $C_{26}H_{37}NO_3$	Gefunden im Mittel:
C = 75,91 Proz.	C = 75,70 Proz.
H = 9,00 „	H = 9,16 „
N = 3,41 „	N = 3,49 „

Salzsaures Jervin, $C_{26}H_{37}NO_3.HCl + 2\,H_2O$.

Wird eine essigsaure Lösung des Jervins mit einer Salmiaklösung versetzt, so fällt das Jervinhydrochlorat mikrokrystallinisch aus. Das mit destilliertem Wasser gut ausgewaschene Salz löste ich in starkem Alkohol. Aus demselben krystallisiert es sehr schnell in schön ausgebildeten, vierseitigen, gedrungenen Prismen aus. In Alkohol ist das Salz schwerlöslich. Durch Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure werden dieselben Farben erzeugt wie mit dem freien Jervin.

I. 0,2613 g der lufttrockenen Substanz verloren beim Trocknen bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht: 0,0223 g Wasser = 8,53 Proz.

II. 0,3547 g verloren: 0,0290 g Wasser = 8,18 Proz.

Bei der Salzsäurebestimmung lieferten:

I. 0,2390 g der bei 100° C. getrockneten Substanz 0,0743 g AgCl = 0,01838 g Cl = 7,91 Proz. HCl.

II. 0,3257 g 0,1000 g AgCl = 0,02473 g Cl = 7,81 Proz. HCl.

Berechnet für: $C_{26}H_{37}NO_3 . HCl + 2\,H_2O$.	Gefunden: I.	II.
HCl = 8,15 Proz.	7,91 Proz. HCl	7,81 Proz. HCl
$2\,H_2O$ = 7,44 „	8,53 „ H_2O	8,18 „ H_2O.

Der Wassergehalt ist demnach für obige Formel etwas zu hoch gefunden, doch kann es sein, dafs der letzte Anteil der mechanisch anhaftenden Feuchtigkeit erst beim Trocknen im Luftbad vollends verjagt worden ist.

Salpetersaures Jervin, $C_{26}H_{37}NO_3.NO_2OH$.

Ein halbes Gramm reinstes Jervin löste ich in Eisessig, die Lösung verdünnte ich dann mit wenig Wasser und fällte sie hierauf mit Kalisalpeterlösung. Sofort entstand ein krystallinischer Niederschlag. Das mit Wasser einige Male ausgewaschene Salz wurde aus 75° Spiritus umkrystallisiert.

Jervinnitrat krystallisiert in schön ausgebildeten, sechsseitigen Prismen. Konzentrierte Schwefelsäure löst es erst mit goldgelber und dann mit brauner Farbe auf. Es krystallisiert ohne Krystallwasser.

I. 0,1920 g lieferten: 0,4615 g Co_2 und 0,1420 g H_2O.
II. 0,1825 g lieferten: 0,4404 g Co_2 und 0,1334 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{26}H_{37}NO_3.NO_2OH$	I.	II.
C = 65,82 Proz.	65,55 Proz. C	65,81 Proz. C
H = 8,02 „	8,22 „ H	8,12 „ H.

Jervingoldchlorid, $C_{26}H_{37}NO_3HCl.AuCl_3$.

Diese Verbindung ist bereits von Wright und Luff dargestellt und analysiert worden. Nach der Angabe dieser Autoren fällte ich eine kochendheifse salzsaure Lösung mit einer genügenden Menge Goldchlorids. Schon nach kurzer Zeit setzten sich an die Gefäfswandungen schön ausgebildete Prismen an. Dieselben vereinigte ich auf einem Filter, wusch sie mit wenig Wasser und trocknete sie, vor Licht geschützt, über Schwefelsäure.

Wright und Luff geben an, dafs sie das Goldsalz einer Temperatur von 100° ausgesetzt und 1 Molekül Krystallwasser gefunden haben. Mir wollte es nicht gelingen, diese Angabe zu bestätigen. Bei vorsichtig bis auf 85° gesteigerter Temperatur fand keine Veränderung, aber auch keine Gewichtsabnahme statt. Oberhalb 85° aber zersetzte sich das Salz unter stellenweiser Violettfärbung. Zur Bestimmung des Goldgehalts konnte ich deshalb nur das lufttrockene Goldsalz verwenden.

I. 0,2060 g hinterliefsen nach dem Glühen: 0,05350 g Au.
II. 0,1896 g lieferten: 0,0485 g Au.
III. 0,1764 g lieferten: 0,2662 g CO_2 und 0,0892 g H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{26}H_{37}NO_3HCl.AuCl_3$	I.	II.	III.
C = 41,59 Proz.	41,15 Proz. C	—	—
H = 5,06 „	5,62 „ H	—	—
Au = 26,19 „	—	25,97 Proz. Au	25,58 Proz. Au.

Beim vorsichtigen Einäschern trat ein unverkennbarer Coniingeruch auf.

Jervinplatinchlorid $(C_{26}H_{37}NO_3HCl)_2PtCl_4 + 1^1/_2H_2O$.

Versetzt man eine Lösung des Jervins in Eisessig mit einer Lösung von Platinchlorid, so fällt Jervinplatinchlorid als blafsorangeroter, amorpher Niederschlag aus. Denselben sammelte ich rasch auf einem Saugfilter, wusch mit etwas Wasser nach, prefste dann zwischen Fliefspapier die Feuchtigkeit möglichst ab und trocknete schliefslich das Doppelsalz über Schwefelsäure. Die lufttrockene Substanz verlor beim Erhitzen bis auf 105° C. ihr Krystallwasser.

I. 0,1663 g lufttrockene Substanz verloren, bis auf 105° erhitzt, 0,00375 g an Gewicht = 2,25 Proz. H_2O.

II. 0,1915 g verloren 0,00425 g = 2,22 Proz. H_2O.

I. 0,1626 g bei 105° getrocknetes Platindoppelsalz lieferten: 0,0255 g Pt = 15,68 Proz. Pt.

II. 0,1873 g lieferten: 0,02975 g Pt = 15,88 Proz. Pt.

III. 0,1425 g lieferten: 0,0225 g Pt = 15,79 Proz. Pt.

IV. 0,2230 g lieferten: 0,0338 g Pt = 15,16 Proz. Pt.

Berechnet für:	Gefunden im Mittel:
$(C_{26}H_{37}NO_3HCl)_2PtCl_4 + 1^1/_2H_2O$	
Pt = 15,78 Proz.	Pt = 15,63 Proz.
$1^1/_2H_2O$ = 2,14 „	H_2O = 2,23 „

Wie aus der Analyse der reinen Base, des salzsauren, des salpetersauren Salzes, des Gold- und Platindoppelsalzes hervorgeht, kommt dem Jervin die von Wright und Luff aufgestellte Formel: $C_{26}H_{37}NO_3$ und nicht die von Tobien: $C_{27}H_{47}N_2O_8$ zu.

Ein Versuch, Jervin zu methylieren, mifsglückte. An Stelle von Jervinmethyljodid erhielt ich das jodwasserstoffsaure Salz, welches in Prismen krystallisierte und bei 275° schmolz.

5. Rubijervin.

Aus dem Filtrat vom schwefelsauren Jervin (p. 478) schied sich auf Zusatz von Ammoniak ein gallertartiger Niederschlag ab. Derselbe wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet

und schliefslich in heifsem Alkohol gelöst. Aus demselben krystallisierte bald nach dem Erkalten das Alkaloid in gut ausgebildeten, langen Prismen aus (vergl. Fig. 4 der Tafel I), die dem Jervin sehr ähnlich sind. Sie liefsen sich durch Waschen mit kaltem Alkohol gut reinigen. Die reine Base löst sich leicht in Phosphorsäure, Essigsäure und verdünnter Salpetersäure, etwas schwieriger in verdünnter Salzsäure. Mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet, lösen sich die Krystalle mit gelber Farbe auf, die sich nach und nach in orange und zuletzt in dunkelrot verwandelt. Beim vorsichtigen Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure entsteht eine rotviolette Lösung, die beim weiteren Erhitzen unter Abscheidung eines amorphen Niederschlags mifsfarbig wird. Erwärmt man eine phosphorsaure Lösung auf dem Wasserbade, so nimmt die Flüssigkeit eine schöne Violettfärbung an, die dann beim Einengen in orange übergeht; charakteristische Gerüche treten bei diesen Reaktionen nicht auf.

Rubijervin löst sich leicht in heifsem Chloroform, Benzol und Methylalkohol, etwas schwerer in Äthylalkohol und ganz wenig in Äther und Petroläther auf. Die alkoholische Lösung bläut rotes Lackmuspapier.

Mit Goldchlorid, Pikrinsäure, Phosphorwolframsäure, Kaliumcadmiumjodid und Kaliumquecksilberjodid entstehen in einer schwefelsauren Lösung starke Niederschläge, Gerbsäure bewirkt nur eine leichte Trübung, Millons Reagens und Platinchlorid geben keine Fällung. Der Schmelzpunkt lag konstant bei 240—246° C. (Wright und Luff fanden denselben bei 236°).

Das lufttrockene Alkaloid verlor, bis auf 120° getrocknet sein Krystallwasser.

I. 0,1635 g verloren beim Trocknen bis auf 120° C. 0,0075 g.

II. 0,1675 g verloren 0,0075 g. Die Elementaranalyse der bis auf 120° getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

I. 0,1560 g lieferten: 0,4430 g CO_2 und 0,1475 g H_2O.

II. 0,1600 g lieferten: 0,4545 g CO_2 und 0,1500 g H_2O.

III. 0,1395 g lieferten: 3,8 ccm feuchten N bei 754 mm Druck und 17° C. = 3,14 Proz. N.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{26}H_{43}NO_2 + H_2O$	I.	II.	III.	Wright und Luff:
C = 77,80 Proz.	C 77,44 Proz.	77,46 Proz.	—	77,48
H = 10,72 Proz.	H 10,50 Proz.	10,41 Proz.	—	10,89
N = 3,49 Proz.	N —	—	3,14 Proz.	3,31 3,38
H_2O = 4,29 Proz.	H_2O 4,59 Proz.	4,48 Proz.		

Die mit Sicherheit bis jetzt rekognoszierten basischen Bestandteile der weifsen Nieswurz wären sonach:

Protoveratrin:	$C_{32}H_{51}NO_{11}$
Protoveratridin:	$C_{26}H_{45}NO_8$
Pseudojervin:	$C_{29}H_{43}NO_7$
Jervin:	$C_{26}H_{37}NO_3$
Rubijervin:	$C_{26}H_{43}NO_2$.

Über das Kessoöl.

Von J. Bertram und E. Gildemeister.

(Eingegangen den 4. VIII. 1890.)

Die Wurzel der *Valeriana officinalis varietas angustifolia*, in ihrer Heimath Japan Kesso oder Kanokosô genannt, liefert bei der Destillation mit Wasserdämpfen etwa 8 Proz. eines ätherischen Öles, welches äufserlich, sowie im Geruch und Geschmack, ganz mit dem gewöhnlichen Baldrianöl übereinstimmt, jedoch durch sein höheres spez. Gewicht von diesem abweicht. Dasselbe beträgt beim Kessoöl etwa 0,996, während es beim gewöhnlichen Baldrianöl um 0,945 herum liegt.

Letzteres ist in der Wurzel der bei uns heimischen *Valeriana officinalis* zu etwa 1 Proz. enthalten und ist früher von Bruylants[1] zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht worden. Er fand in demselben ein bei 155 bis 160° siedendes Terpen, welches mit Salzsäure eine krystallisierende Verbindung $C_{10}H_{16}HCl$ gab. Ferner ein zwischen 205 und 215° siedendes flüssiges Borneol, die Ameisensäure-, Essigsäure- und Isovaleriansäureester des Borneols und endlich Borneoläther, $(C_{10}H_{17})_2O$, vom Siedepunkt 285 bis 290°.

Diese Körper sind nun teilweise auch im japanischen Baldrianöl neben anderen nachgewiesen worden, wie aus dem folgenden hervorgeht.

Um zunächst eine oberflächliche Trennung der Bestandteile des Öles zu bewirken, wurde ein gröfserer Posten der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, und das Übergehende in drei Fraktionen aufgefangen.

---

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 11, 452.

Dampffraktion I.

Diese Fraktion, welche die niedriger siedenden Anteile des Öles enthielt, wurde durch oft wiederholte Destillation über freiem Feuer, unter Benutzung der Linnemann'schen Dephlegmatorröhre weiter zerlegt. So wurden schliefslich 6 Fraktionen erhalten. 1. Vorlauf bis 155° siedend; 2. Siedepunkt 155 bis 160°; 3. 160 bis 170°; 4. 170 bis 180°; 5. 180 bis 200°; 6. 200 bis 220°.

Der Vorlauf zeichnete sich durch einen abscheulichen, an faulen Käse erinnernden Geruch aus, der wahrscheinlich von etwas Valeraldehyd herrührte. Er reagierte stark sauer und enthielt grofse Mengen von Essigsäure und Valeriansäure. Ameisensäure war jedoch nicht vorhanden.

Fraktion II, zwischen 155 und 160° siedend, im Vergleich mit den anderen Fraktionen nur in geringer Menge vorhanden, und von terpentinölartigem Geruch. Mit Amylnitrit, Eisessig und Salzsäure wurde auf die bekannte Weise[1] eine Nitrosochloridverbindung erhalten, deren Schmelzpunkt bei 101° lag, und die durch alkoholisches Kali leicht in das bei 131° schmelzende Nitrosoterpen, welches sich vom Pinen ableitet, übergeführt werden konnte. Bei der Untersuchung der Fraktion im Wild'schen Polaristrobometer wurde bei einer Rohrlänge von 100 mm eine Drehung von 53° 5′ nach links beoabachtet. Hiermit ist also die Anwesenheit von Links-Pinen erwiesen.

Bruylants erhielt aus der gleichsiedenden Fraktion des gewöhnlichen Baldrianöles mit Salzsäure ein Monochlorhydrat, $C_{10}H_{16}HCl$. Obgleich der Schmelzpunkt der Verbindung nicht angegeben ist, so ist doch aus dem Siedepunkt des Terpens und der Zusammensetzung des Chlorhydrats der Schlufs berechtigt, dafs hier ebenfalls Pinen vorlag.

Durch Einleiten von trockener Salzsäure in die zwischen 170 und 180° siedende Fraktion 4 wurde eine bei 49 bis 50° schmelzende Salzsäureverbindung gewonnen. Ein Dichlorhydrat von diesem Schmelzpunkte kann sowohl aus Limonen (Siedepunkt 175°), als auch aus Dipenten (Siedepunkt 180°) entstehen. Um nun zu entscheiden, welcher von beiden Kohlenwasserstoffen vorlag, wurde zur Darstellung des Bromids[2] geschritten und ein solches vom Schmelzpunkt 123° erhalten. Es lag also Dipenten vor, dessen Bromid bei 125° schmilzt, während

[1] Wallach, Annal. d. Chem. 245, 250.
[2] Wallach, Annal. d. Chem. 227, 279; 239, 3, 12.

der Schmelzpunkt des Limonentetrabromids bei 104° liegt. Es sei jedoch hervorgehoben, dafs die Möglichkeit der Bildung des Dipentens aus Pinen oder Terpineol bei dem während des Fraktionierens massenhaften Auftreten freier Säuren im Vorlauf nicht ganz ausgeschlossen ist.

Die Fraktion 6 von der Siedetemperatur 200 bis 220 enthält Terpineol, $C_{10}H_{17}OH$. Beim Durchschütteln mit einer konzentrierten wässerigen Jodwasserstofflösung entstand die Verbindung $C_{10}H_{16}2HJ$,[1] deren Schmelzpunkt nach mehrfachem Umkrystallisieren bei 76° lag.

Die Fraktion bestand jedoch nicht ausschliefslich aus Terpineol, denn sie drehte bei einer Rohrlänge von 100 mm die Ebene des polarisierten Lichtstrahls um 15° 20′ nach links. Terpineol ist aber optisch inaktiv.[2] Wie sich herausstellte, wurde die optische Aktivität durch die Anwesenheit von Borneol hervorgebracht. Als nämlich etwas von der Fraktion in einem Uhrglase längere Zeit der Luft ausgesetzt gewesen war, hatte sich ein Teil des Terpineols verflüchtigt, und infolge dessen war Borneol auskrystallisiert. Ob das Borneol nun als solches ursprünglich in dem Öle vorhanden war, oder ob es sich bei der Destillation durch Zersetzung der Bornylester bildete, wird schwer mit Sicherheit zu entscheiden sein. Für die zweite Auffassung spricht das reichliche Auftreten von Essigsäure und Valeriansäure im Vorlauf.

Die Anwesenheit des Borneols, welches von dem fast gleichsiedenden Terpineol durch fraktionierte Destillation nicht getrennt werden kann, hatte zur Folge, dafs, als zur weiteren Identifizierung des Terpineols die Bromierung ausgeführt wurde, wohl ein Bromid in reichlicher Menge entstand, dessen Schmelzpunkt jedoch sich selbst nach häufigem Umkrystallisieren inkonstant zeigte und immer beträchtlich unter dem des zu Terpineol gehörigen Dipententetrabromids lag.

Durch Behandeln mit trockener Salzsäure wurde kein festes Chlorhydrat erhalten. Als das Reaktionsprodukt längere Zeit offen an der Luft gestanden hatte, trat der Geruch nach Borneol auf, welches dann nach einiger Zeit auskrystallisierte. Es wurde durch Aufstreichen auf poröse Thonteller von der anhaftenden Flüssigkeit befreit, aus Petroläther umkrystallisiert und durch Bestimmung seines Schmelzpunktes mit Sicherheit als Borneol erkannt.

Trotzdem die für Terpineol charakteristischen Verbindungen $C_{10}H_{16}Br_4$

---

[1] Wallach, Annal. d. Chem. 230, 265.

[2] Wallach, Annal. d. Chem. 239, 21.

und $C_{10}H_{16}\,2\,HCl$ aus den angeführten Gründen nicht in reinem Zustande dargestellt werden konnten, kann doch aus dem leichten Entstehen des Körpers $C_{10}H_{16}\,2\,JH$ das Vorhandensein des Terpineols als bewiesen angesehen werden.

Über die Zusammensetzung der zwischen 205 und 215° siedenden Anteile des gewöhnlichen Baldrianöles giebt Bruylants an, dafs dieselben aus einem flüssigen Borneol $C_{10}H_{18}O$ beständen.

Es liegt nun nahe, anzunehmen, dafs er ebenfalls ein Gemenge von Terpineol (Siedep. 215—218°) und Borneol (Siedep. 212°) unter Händen hatte, denn er erhielt bei der Oxydation Kampfer, ferner Ameisensäure, Essigsäure und Valeriansäure. Der Kampfer hätte sich demnach aus dem Borneol gebildet, während die Entstehung der anderen Säuren aus dem Terpineol zu erklären wäre.

Dampffraktion II.

Die Fraktion siedete zwischen 220 und 290°. Zunächst wurde das zwischen 220 und 260° Übergehende mit Hilfe des Linnemannschen Aufsatzes heraus fraktioniert und in beträchtlicher Menge erhalten. Das Destillat wurde nun der Einwirkung von alkoholischem Kali auf dem Wasserbade ausgesetzt. Nach einigen Stunden war die Verseifung vollendet. Nachdem nach dem Verdünnen mit Wasser der Alkohol verdunstet und die wässerige Schicht von der öligen durch den Scheidetrichter getrennt worden war, wurde letztere der Destillation unterworfen; sie erstarrte mit Ausnahme der zuletzt übergehenden Anteile fast vollständig in der Vorlage. Die feste Masse, durch Umkrystallisieren aus Petroläther in grofsen perlmutterglänzenden Tafeln erhalten, bestand ausschliefslich aus Borneol, und zwar aus der linksdrehenden Modifikation. Die wässerige Kalilösung bestand aus den Salzen der Essig- und Isovaleriansäure, die beim Ansäuren mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wurden. Das zwischen 220 und 260° Siedende des Kessoöls besteht also aus den Essigsäure- und Isovaleriansäureestern des Borneols, welche nach Bruylants neben dem Ameisensäureester des Borneols auch im Baldrianöl vorhanden sind. Die letztgenannte Verbindung fehlt im Kessoöl jedoch ganz.

Das oberhalb 260° Siedende mufste, um eine allzugrofse Überhitzung zu vermeiden, ohne Linnemann'schen Aufsatz fraktioniert werden. Zwischen 260 und 280° ging eine farblose Flüssigkeit über, die den ausgesprochenen charakteristischen Sesquiterpengeruch zeigte.

Versuche, ein Chlorhydrat aus derselben darzustellen, führten zu keinem Resultate.

Dampffraktion III.

Während bei der Destillation mit Wasserdämpfen der gröfsere Teil des Destillats leichter als Wasser war — Dampffraktion I und II — sammelte sich gegen Ende der Destillation ein immerhin sehr beträchtlicher Teil auf dem Boden der Vorlage an, war also schwerer als Wasser, eine Erscheinung, die bei der Destillation der deutschen Baldrianwurzel niemals beobachtet worden war. Das dunkelgrün gefärbte Destillat siedete der Hauptmenge nach nahe um 300°. Da wir in demselben Ester höherer Fettsäuren des Borneols vermuteten, so verseiften wir 500 g desselben mit 100 g KOH, die in 200 g Alkohol gelöst waren. Durch Zusatz von Wasser schied sich ein dickes Öl ab, welches beim Destillieren zwischen 290 und 305° überging. Das Destillat erstarrte gröfstenteils in der Vorlage und wurde durch Absaugen von einer grünblau gefärbten Flüssigkeit getrennt, welche möglicherweise identisch ist mit den gleichgefärbten und um dieselbe Temperatur siedenden Anteilen des Kamillenöles, des Achilleaöles, Kampferöles und anderer ätherischer Öle.[1]

Die Ausbeute an festem Verseifungsprodukt, welches jedoch kein Borneol war, wie wir erwartet hatten, betrug etwa ein Drittel des angewandten Öles.

Um zunächst die Natur des sauren Komponenten des verseiften Körpers festzustellen, wurde die wässerige alkalische Flüssigkeit nach dem fraktionierten Ansäuern mit Schwefelsäure der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, und auf diese Weise drei verschiedene Destillate erhalten, welche mit Natriumcarbonat neutralisiert und darauf mit Silbernitratlösung versetzt wurden. Die ausgefallenen Silbersalze gaben nach dem Umkrystallisieren bei der Analyse folgende, auf essigsaures Silber stimmende Zahlen:

1. 0,627 g Salz gaben 0,404 g Ag
2. 0,719 „ „ „ 0,464 „ „
3. 0,409 „ „ „ 0,265 „ „

Berechnet für CH_3COOAg:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
Ag	64,67	64,43	64,53	64,79.

[1] Im Baldrianöl kommt nach Flückiger ebenfalls ein blaugefärbtes Öl, das über 300° siedet, vor (cfr. Archiv d. Pharm. 209, 1876, 204).

Kessylalkohol.

Das oben erwähnte, nach der Destillation in der Vorlage als fester Körper erhaltene Verseifungsprodukt wurde zur Reinigung mehrmals aus 70proz. Alkohol umkrystallisiert und in schönen durchsichtigen Krystallen erhalten. Wir nennen diesen Körper, der sich seiner chemischen Natur nach als Alkohol herausstellte, Kessylalkohol. Die Elementaranalyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgendes:

1. 0,2259 g Substanz gaben 0,2218 H_2O = 0,02464 H und 0,6211 CO_2 = 0,16939 C.
2. 0,2069 g Substanz gaben 0,2012 H_2O = 0,022354 H und 0,5678 CO_2 = 0,15485 C.

	Gefunden:		Berechnet für:
	I.	II.	$(C_7H_{12}O)x$
C	74,98	74,84	75,0
H	10,90	10,80	10,71.

Die Bestimmung des Molekulargewichts wurde nach der Raoultschen Methode in dem von Beckmann[1] empfohlenen Apparat ausgeführt. Als Lösungsmittel diente Benzol.

	Prozentgehalt d. Lösung:	Beobachtete Erniedrigung:	Molekulargewicht Gefunden:	Berechnet für: $C_{14}H_{24}O_2$
1.	1,341	0,300	219	224
2.	2,209	0,465	232	—

Hiernach kommt also dem Kessylalkohol die Formel $C_{14}H_{24}O_2$ zu. Der Kessylalkohol ist geruchlos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther. Er schmilzt bei 85° und siedet bei einem Druck von 11 mm zwischen 155 und 156°, bei gewöhnlichem Luftdruck ganz unzersetzt bei 300—302°. Die Lösungen des Kessylalkohols sind optisch aktiv, und zwar wurde für eine 10proz. alkoholische Lösung bei einer Rohrlänge von 100 mm eine Ablenkung des polarisierten Lichtstrahls um 3° 39′ nach links beobachtet.

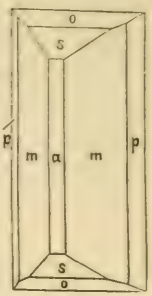
Ausgezeichnet ist der Alkohol durch sein grofses Krystallisationsvermögen. Er ist aus Alkohol und Äther leicht in sehr gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten.

---

[1] Beckmann, Zeitschr. f. physikal Chem. II, 638.

Herr Dr. K. Bufz, Assistent am mineralogischen Institut der Universität Bonn, welcher die Freundlichkeit hatte, die krystallographischen Bestimmungen auszuführen, teilt uns hierüber folgendes mit:

Die Substanz krystallisiert im rhombischen System. Die Ebene der optischen Axen liegt senkrecht zur Vertikalaxe. Die spitze Bissectrix fällt mit der Axe a zusammen. Der scheinbare Winkel der optischen Axen beträgt ungefähr 65°.



Die auftretenden Formen sind (siehe Figur):

$a = \infty P \bar{\infty}$ (100) $\quad o = P \bar{\infty}$ (101)
$m = \infty P$ (110) $\quad s = 2 P \bar{\infty}$ (102)
$p = \infty P \frac{1}{2}$ (120)

$a : b : c = 0{,}9936 : 1 : 0{,}4369.$

Die Krystalle, bis zu 1 cm grofs, sind in der Richtung der Vertikalaxe verlängert. Vorherrschend ausgebildet ist das Prisma ∞P, während $\infty P \bar{\infty}$ und $\infty P \frac{1}{2}$ weniger grofs auftreten und bei vielen Krystallen überhaupt nicht vorhanden sind. Die Domen sind an allen Krystallen ungefähr gleichmäfsig ausgebildet. Die Flächen sind zwar glänzend, aber nicht glatt und geben daher keine guten Bilder.

Die Messungen ergaben:

	Gemessen:	Berechnet:
$110 : \bar{1}10$	$= 90^0\ 22'$	—
$100 : 101$	$= 66^0\ 16'$	—
$101 : \bar{1}01$	$= 47^0\ 25'$	$47^0\ 28'$
$101 : 102$	$= 17^0\ 31'$	$17^0\ 36'$
$102 : 100$	$= 48^0\ 51'$	$48^0\ 40'$
$102 : \bar{1}02$	$= 82^0\ 27'$	$82^0\ 40'$
$100 : 110$	$= 44^0\ 44'$	$44^0\ 49'$
$120 : \bar{1}20$	$= 53^0\ 42'$	$53^0\ 26'$
$120 : 100$	$= 63^0\ 12'$	$63^0\ 17'$
$120 : 110$	$= 18^0\ 28'$	$18^0\ 28'$

$\beta = 1{,}5244$ (Na). Dispersion sehr schwach: $\rho < v$. Doppelbrechung negativ.

Bringt man Kessylalkohol entweder in trockenem Äther gelöst oder in Substanz mit Acetylchlorid oder Phosphorpentachlorid zusammen, so erwärmt sich das Gemisch unter Entweichen von Salzsäuredämpfen. Hierbei färbt sich die Lösung prachtvoll dunkelkirschrot.

Zur Darstellung der Acetylverbindung schien jedoch Essigsäureanhydrid geeigneter als Acetylchlorid, da die Salzsäure, wie die Färbung zeigte, Anlafs zur Bildung von unerwünschten Nebenprodukten gab.

Kessylacetat.

Beim Kochen von Kessylalkohol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat erhält man nach dem Neutralisieren mit Alkalien ein dickflüssiges Öl, welches bei einem Druck von 15—16 mm zwischen 178 und 179°, bei gewöhnlichem Luftdruck nicht ganz unzersetzt gegen 300° siedet.

Die Elementaranalyse ergab auf die Formel $C_{14}H_{23}O_2—CH_3CO$ stimmende Zahlen.

0,2200 g Substanz gaben 0,1996 H_2O = 0,02217 H und 0,5791 CO_2 = 0,15793 C.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{26}O_3$:
C 71,79	72,18 Proz.
H 10,08	9,77 „

In Übereinstimmung mit der angeführten Formel wurde durch Verseifen mit Kalilauge und Zurücktitrieren des Überschusses gefunden, dafs nur eine Acetylgrupge eingetreten war, dafs also der Kessylalkohol als einsäuriger Alkohol anzusehen ist. Der durch Verseifen des Acetats wiedergewonnene Kessylalkohol zeigte denselben Schmelzpunkt wie das Ausgangsmaterial.

Eine in Benzol ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung bestätigte ebenfalls die Formel $C_{14}H_{23}O_2CH_3CO$.

Prozentgehalt der Lösung:	Beobachtete Erniedrigung:	Molekulargewicht Gefunden:	Berechnet:
0,3113	0,58°	262	266
1,0039	1,89°	260	

Das Kessylacetat stellt ein dickflüssiges farbloses Öl von sehr schwachem Geruch dar, welches bei —20° nicht fest wird. Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht hingegen in Äther, Alkohol, Chloroform und Petroläther. Mit Säuren giebt er, wie der Alkohol, intensive rote bis violette Färbungen.

Der polarisierte Lichtstrahl wird durch das Kessylacetat bei einer Röhrenlänge von 100 mm um 70° 6′ nach links abgelenkt.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wurden nur flüssige Produkte, niedere Fettsäuren, erhalten. Ein gleiches Resultat hatten Oxydationsversuche mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

Das Kessylacetat kann auch direkt durch fraktionierte Destillation aus dem Kessoöl gewonnen werden. Auf diese Weise wurde eine ziemlich konstant bei 15 mm Druck um 178° siedende Flüssigkeit ge-

wonnen. Rein war dieses Kessylacetat jedoch nicht, sondern etwas grün gefärbt, auch betrug der Drehungswinkel nur -48^0, ein Beweis, dafs noch Verunreinigungen zugegen waren.

Oxydation des Kessylalkohols.

In der Hoffnung, durch Oxydation des Kessylalkohols zu einfacheren Körpern zu gelangen, welche Schlüsse auf seine Konstitution zu ziehen erlaubten, wurden verschiedene Versuche ausgeführt. Eine kalt gesättigte Lösung von Kaliumpermanganat verbrannte einen Teil des Alkohols vollständig zu Kohlensäure, welche in grofsen Mengen entwich, und liefs einen Teil völlig unangegriffen. Die Oxydation mit Salpetersäure hatte ebenfalls keinen Erfolg.

Weniger heftig wirkt die Lösung von Kaliumdichromat, der man nur die Hälfte der theoretisch notwendigen Menge Schwefelsäure zusetzt.

Es wurden so 20 g Kessylalkohol mit 24 g Kaliumdichromat, 120 g Wasser und 20 g Schwefelsäure mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die auf der wässerigen Flüssigkeit erstarrte Kruste zerrieben, mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus 70proz. Alkohol umkrystallisiert. Aus diesem Lösungsmittel wurde das Oxydationsprodukt in derben, bei 104 bis 105^0 schmelzenden Nadeln erhalten.

Der Körper siedet bei einem Druck von 11 mm zwischen 162 bis 163^0 und zwischen 305 bis 307^0 bei gewöhnlichem Luftdruck. Die Ebene des polarisierten Lichts wird durch eine 10proz. alkoholische Lösung bei 100 mm Rohrlänge um $18^0\ 6'$ nach rechts abgelenkt. Bemerkenswert ist, dafs bei der Oxydation eine Umkehr der Drehungsrichtung stattgefunden hat.

Bei der Elementaranalyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0,2145 g Substanz gaben 0,1961 H_2O = 0,02178 H und 0,5962 CO_2 = 0,1626 C.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{22}O_2$:
C 75,80	75,67 Proz.
H 10,15	9,90 „

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab auf die Formel $C_{14}H_{22}O_2$ gutstimmende Resultate.

Prozentgehalt der Lösung:	Beobachtete Erniedrigung:	Molekulargewicht Gefunden:	Berechnet:
0,8243	$0,187^0$	216	222
2,158	$0,475^0$	222	

Da demnach das Oxydationsprodukt um 2 H-Atome ärmer ist als der Alkohol, so waren wir geneigt, letzteren für einen sekundären Alkohol, ersteres für das dazu gehörige Keton anzusprechen. Leider sind jedoch die Versuche zur Feststellung der Natur des Oxydationsprodukts ohne Erfolg geblieben. Weder mit Phenylhydrazin noch mit Hydroxylamin wurden greifbare Verbindungen erhalten. Da es uns nicht unwahrscheinlich schien, dafs die Beziehungen des Alkohols zu dem Oxydationsprodukt ähnlicher Art wären, wie die des Borneols zum Kampfer, oder des Menthols zum Menthon, so wurde versucht, durch metallisches Natrium das Oxydationsprodukt wieder in den Alkohol überzuführen. Jedoch auch dies mifslang, es blieb schliefslich nur ein dickes, unerfreuliches Öl übrig.

Der Körper zeigte sich überhaupt sehr indifferent gegen sehr viele Agentien. Oxydationsmittel verbrannten ihn zu Kohlensäure und niederen Fettsäuren. Mit wasserabspaltenden Mitteln, wie Kaliumdisulfat und Schwefelsäure, wurden nur zähflüssige Öle erhalten, die keinen konstanten Siedepunkt zeigten und welche keineswegs zu weiteren Untersuchungen einluden.

Wir hoffen jedoch in späterer Zeit in der Lage zu sein, Aufschlüsse über die Beziehungen des Oxydationsprodukts zum Alkohol sowie über die die Konstitution beider geben zu können.

Das Kessoöl setzt sich also aus folgenden Bestandteilen zusammen:

1. Aldehyde und niedere Fettsäuren.
2. Linkspinen.
3. Dipenten.
4. Terpineol.
5. Linksborneol.
6. Essigsäurebornyläther.
7. Isovaleriansäurebornyläther.
8. Ein sesquiterpenartiger Körper.
9. Kessylacetat $C_{14}H_{23}O_2CH_3CO$.
10. Ein blaues Öl von noch unbekannter Zusammensetzung.

Leipzig.

Laboratorium der Fabrik ätherischer Öle von Schimmel & Co.

Beiträge zur Kenntnis der Anordnung der Saftschläuche in den Umbelliferen.

Von Willy Finselbach, stud. pharm.

Im Jahrgang 1886 des Archivs der Pharm. (Bd. 224, Seite 817 bis 844) gab Herr Prof. Tschirch wertvolle Untersuchungen über die „Milchsaft- bez. Gummiharzbehälter der Asa foetida, Galbanum und Ammoniacum liefernden Pflanzen", also persischer Umbelliferen. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Flückiger, meines hochgeschätzten Lehrers, habe ich, in Anbetracht der bis jetzt sehr spärlichen Untersuchungen über dieses Gebiet, denselben Gegenstand einer Betrachtung unterzogen, dessen bescheidene Resultate hier kurz erwähnt sein mögen.

Der Schlufs, zu welchem Herr Prof. Tschirch gelangte, wird durch nachfolgende Untersuchungen durchaus bestätigt, nämlich: „Die Behälter der persischen Gummiharze sind schizogenen Ursprungs und unterscheiden sich bez. ihres anatomischen Baues in keinem wesentlichen Punkte von den Behältern der bereits untersuchten Umbelliferen, nur sind sie aufserordentlich lange Schläuche, übertreffen an Zahl alle bekannten Fälle, sind im Querschnitt nach bestimmten Regeln orientiert und vollständig von dem eigenartigen Sekrete erfüllt."

I. Dorema ammoniacum Don.

Nach 18jährigen Bemühungen gelang es im Mai dieses Jahres dem verdienten Pflanzenfreunde M. Leichtlin in Baden-Baden *Dorema ammoniacum* zum ersten Male, soweit bekannt, in Europa[1] zum Blühen zu bringen. Dieses von Herrn Leichtlin gütigst mitgeteilte Exemplar diente als Untersuchungsobjekt.

Schon bei der geringsten Verletzung entströmt dem Stengel reichlicher Milchsaft. Es ist daher leicht begreiflich, dafs Insektenstiche[2] oder andere geringe Verletzungen sofort eine gröfsere Menge von Ammoniakharz liefern müssen. Dafs gerade hier die Insektenstiche die

---

[1] Im Jahre 1783 dagegen schon brachte Dr. Hope in Edinburgh eine aus einer Wurzel gezogene *Ferula asa foetida (F. persica Wild,* vide Boissier, Flora oriental, II. pag. 992) zur Blüte. — Philosoph. Trans. of the R. S. 1785, pag. 36.

[2] Flückiger, Pharmacogn. 1883, pag. 63.

unmittelbare Veranlassung des Saftergusses sind, läfst sich aus dem anatomischen Bau (Fig. 1, Taf. II) leicht verstehen. Unter einer, nur wenige dünnwandige, tangential gestreckte Zellreihen umfassenden Rindenparenchymschicht (Fig. 2p.) liegen im Umkreise des Stengels, radial geordnet, abwechselnd grofse und kleine Collenchymbündel, deren äufserer Teil (Fig. 2c) nierenförmig gestaltet ist, und zwar ist die konkave Seite nach innen gerichtet. Der innere Teil des Collenchymbündels (Fig. 2c') schliefst sich an den Siebteil (Fig. 2s) an, welcher unmittelbar den Gefäfsbündeln, die keilförmig in das Innere des Stengels vorspringen, beigeordnet ist. Zwischen den beiden Teilen der Collenchymbündel findet sich stets ein fast kreisrunder Gummiharzgang (Fig. 2m) durch einen einzigen Kranz Secernierungszellen wie einigen parenchymatischen Zellen von den Collenchymbündeln getrennt. Diese Schläuche sind also radial im äufseren Teile des Stengels angeordnet (Fig. 1, I), während im Innern zahlreiche Gänge ohne regelmäfsige Anordnung (Fig. 1, II) auftreten, die gleichfalls (Fig. 3) von Gefäfsbündeln begleitet sind, und zwar so, dafs nach aufsen hin der Sekretionsschlauch und nach innen zu das mehr oder minder keilförmige markständige Gefäfsbündel liegt. Die die markständigen Bündel begleitenden Gänge sind nur vom halben Durchmesser der rindenständigen.

Neben diesen Kanälen treten noch, aber sehr selten, auch solche auf, die nicht von Gefäfsbündeln begleitet sind. (Fig. 4).

Die Wurzel, welche gleichfalls mit äufserst zahlreichen Schläuchen angefüllt ist, zeigt, ausgewachsen, keine regelmäfsige Anordnung derselben. Sie sind bei ihr meistens tangential (Querschnitt) gestreckt, nach der Rinde zu häufiger als in der Mitte, ebenso von nur einer Reihe Secernierungszellen eingeschlossen und regellos in mit Stärkekörnern gefüllten Secernierungszellen (Parenchymzellen) eingestreut.

Die Blätter (Herbarmaterial der hiesigen pharmakognostischen Sammlung) zeigen insofern eine Abweichung von der Anordnung des Stengels, als die Harzgänge auch am Holzteil der Gefäfsbündel auftreten (Fig. 6m'). Während der Stengel an jedem Bündel nur einen Schlauch hat, tritt hier sowohl zwischen den Collenchymbündeln (Fig. 6m), wie zu jeder Seite des Holzteils angelehnt, ein solcher auf. Die Gänge sind länglich, nicht so rund wie im Stengel. Auch steht der Gang in der äufseren Reihe gewöhnlich nicht in der Mitte vor den Collenchymbündeln (Fig. 6m). Ferner läfst sich die fast regelmäfsige Abwechselung zwischen grofsen und kleinen Collenchymbündeln in der äufseren

Reihe nicht mehr erkennen (Fig. 5). Der Verlauf der Gänge ist der gewöhnliche.[1]

In den Blütenstielen der Dolden tritt nur die äufsere, aus wenigen Kanälen bestehende Reihe in bestimmter Anordnung zu den Bündeln auf. Die inneren liegen regellos zwischen parenchymatischen Zellen.

Aus den Blütenstielen gehen die Kanäle weiter ins Caryophorum, ihren Abschlufs gewöhnlich dort findend, wo letzteres mit der Frucht zusammenstöfst. Im Caryophorum finden sich nur 1 bis 3 oder 4 Schläuche in Parenchymzellen. In der Frucht dagegen sind keine Saftgänge mehr vorhanden.

Pharmaceutisches Institut der Universität Strafsburg.
Juli 1890.

Mitteilungen aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.

I. Ein Doppelsalz aus Chlormagnesium und Chlorblei.

Von Robert Otto und Dietrich Drewes.

(Eingegangen den 16. VIII. 1890.)

Bei Gelegenheit der Untersuchung einer zur Darstellung von Salzsäure dienenden Chlormagnesiumlauge aus der chemischen Fabrik Löderburg bei Stafsfurt wurde die Beobachtung gemacht, dafs auf Zusatz von Bleizuckerlösung zu der konzentrierten und völlig mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lauge sich auffallenderweise kein Schwefelblei abschied, dieses vielmehr erst beim Verdünnen der Flüssigkeit mit gewisser Menge von Wasser entstand.[2] Es lag nahe, anzu-

[1] de Bary, Vergl. Anatom. d. Veget.-Org. pag. 465.

[2] In der genannten Fabrik wird seit einiger Zeit nach einem patentierten Verfahren aus der Chlormagnesiumlauge Salzsäure dargestellt. Es war nun interessant, zu entscheiden, ob die aus dieser Endlauge durch bloßes Erhitzen dargestellte Säure völlig frei von Arsen, also für gerichtlich chemische Untersuchungen ohne weiteres verwendbar sei. Die Säure erwies sich bei ihrer Untersuchung als nicht absolut frei von

nehmen, dafs beim Zusammentreffen der Chlormagnesiumlauge mit dem Bleiacetat sich ein Doppelsalz aus Chlormagnesium und Chlorblei bildete, welches gegen Schwefelwasserstoff eine gewisse Beständigkeit besitzt, und dafs auf die Entstehung eines solchen das Blei gleichsam in maskiertem Zustande enthaltenden Doppelsalzes das Ausbleiben der Reaktion zurückzuführen sei.

Einschlägige Versuche, über welche in nachstehendem kurz Bericht erstattet werden soll, haben die Richtigkeit dieser Annahme dargethan.

Eine heifse und konzentrierte Lösung von Chlormagnesium löst Chlorblei in reichlicher Menge auf und scheidet beim Erkalten ein Doppelsalz von Chlormagnesium und Chlorblei, unter Umständen — wenn ein Überschufs von Chlorblei vermieden wird — frei von Chlorblei in kleinen, weifsen, stark glänzenden, undeutlichen Krystallen ab.

Zur Gewinnung des Salzes eignet sich recht wohl die sogenannte Endlauge, welche das Endprodukt der Chlorkaliumerzeugung aus Carnallit, dem bekannten Doppelsalze aus Chlorkalium und Chlormagnesium, bildet. Sie enthält nach vielfachen Analysen durchschnittlich

$MgCl_2$:	31,0	bis	32,0	Proz.
$MgSO_4$:	2,5	„	3,0	„
KCl:	0,75	„	1,0	„

Arsen. Aus einigen Litern derselben konnte mittels des Marsh'schen Apparates eine eben erkennbare Spur von Arsen dargestellt werden. Um nun weiter zu entscheiden, ob die Verunreinigung in der Endlauge präexistierte, wurde diese direkt auf Arsen geprüft, zur Fällung des Arsens auf Schwefelarsen mit Schwefelwasserstoff behandelt. Da das Gas in der Lauge aber keinen deutlich bemerkbaren Niederschlag hervorrief und so angenommen werden mufste, dafs die minimalen Mengen von Arsen, die höchstens vorhanden sein konnten, nicht zur Fällung gelangen würden (Spuren von Arsen entziehen sich der Fällung mittels dieses Gases, vergl. Rob. Otto: die Bedingungen der absoluten Desarsenierung der Salzsäure mittels Schwefelwasserstoffs, Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1903), wurde der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lauge Bleiacetat hinzugefügt, um auf diese Weise das Arsen mittels des Schwefelbleies sicher zur Abscheidung zu bringen. Dabei wurde die oben erwähnte Beobachtung gemacht. Die Lauge erwies sich übrigens — beiläufig erwähnt — nicht frei von Arsen. Ein neuer Beweis für die aufserordentliche Verbreitung dieses Elementes in der Natur! Es dürfte endlich wohl noch interessieren, dafs die in der erwähnten Fabrik aus der „Endlauge" dargestellte Salzsäure die in der eben erschienenen 3. Ausgabe des Deutschen Arzneibuches zur Prüfung des Präparates auf Arsen vorgeschriebene Probe mit Zinnchlorür durchaus hält.

und stellt eine dickliche, durch eine Spur Eisen und auch wohl organische Substanzen schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit dar.

Zur Gewinnung des Doppelsalzes löst man in je 200 g dieser Lauge unter Erhitzen 17 g trockenen, am besten durch Fällung einer Lösung von Bleizucker mit Salzsäure erhaltenen Chlorbleies auf, filtriert heifs und läfst erkalten. Die dann in reichlicher Menge abgeschiedenen Krystalle sammelt man in einem Filter, saugt die Mutterlauge möglichst, zweckmäfsig mit einer Wasserpumpe, ab, befreit das Salz unmittelbar hinterher von den letzten Resten der Mutterlauge durch wiederholtes Pressen zwischen zu erneuernden Mengen Fliefspapieres und stellt es schliefslich über Schwefelsäure in den Exsiccator.

Die Zusammensetzung des Salzes entspricht der Formel: $PbCl_2$, $2\,MgCl_2 + 13\,H_2O$.

1. 1,515 g des Salzes verloren beim Erhitzen im Luftbade schliefslich auf 200° 0,5045 g H_2O.
2. 1,515 g Salz gaben 0,655 g $PbSO_4$ und 0,486 g $Mg_2P_2O_7$.
3. 0,745 g Salz gaben 0,910 g AgCl.

	Berechnet für $PbCl_2, 2\,MgCl_2 + 13H_2O$:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
Pb	= 207	= 29,6	—	29,5	—
Mg_2	= 48	= 6,9	—	6,9	—
Cl_6	= 213	= 30,2	—	—	30,2
$13\,H_2O$	= 234	= 33,3	33,3	—	—
	702	100,0			

Präparate von anderen, aber unter denselben Bedingungen vorgenommenen Darstellungen wiesen dieselbe Zusammensetzung auf, wie aus folgender Zusammenstellung sich ergiebt.

	I.	II.	III.[1]	
Pb	29,4	29,5	29,5	Proz.
Mg	7,2	7,6	6,9	„
Cl	29,8	29,5	30,2	„
H_2O	33,3	33,3	33,3	„

Das Salz ist aufserordentlich hygroskopisch. An der Luft wird es bald feucht und zerfliefst schliefslich zu einer dicken Chlormagnesiumlauge, in welcher Chlorblei mechanisch suspendiert ist. Durch Wasser

[1] Die unter einer Rubrik angegebenen Zahlen beziehen sich auf ein Salz derselben Bereitung.

wird es sofort in sich lösendes Chlormagnesium und ungelöst bleibendes Chlorblei gespalten; ähnlich wirkt Alkohol. In einer Atmosphäre von trockenem Schwefelwasserstoff wird es nicht verändert, in feuchtem Schwefelwasserstoff schwärzt es sich schnell, sofort in einer Atmosphäre von Schwefelammon. Das bei 200° getrocknete, wasserfreie Salz stellt eine grauweifs-poröse Masse dar, die beim Zusammentreffen mit Wasser sich aufserordentlich stark erhitzt.

Über die krystallographischen Eigentümlichkeiten des Salzes teilte uns Herr Professor Dr. J. Kloos gütigst nachstehendes mit:

„Das Doppelsalz, $PbCl_2, 2\,MgCl_2 + 13\,H_2O$, liegt in der Form eines krystallinischen Pulvers vor. Unter dem Mikroskope sieht man nur fragmentarische Körner und zerrissene Blättchen, an denen von Krystallflächen nichts zu beobachten ist. Es ist mir nicht einmal gelungen, die Form zu ermitteln. Die Beobachtung wird dadurch erschwert, dafs die winzigen Krystallkörner sehr rasch zerfliefsen und bald in eine schmierige Flüssigkeit übergehen.

In optischer Beziehung liefs sich konstatieren, dafs, wenn die Blättchen flach aufliegen, keinerlei Einwirkung auf polarisiertes Licht stattfindet, während, sobald letzteres die Körner in anderer Richtung durchläuft, eine lebhafte Polarisation bemerkbar ist.

Dieses Verhalten gestattet den Schlufs, dafs die Blättchen optisch-einaxig sind, daher zum tetragonalen oder hexagonalen Krystallsystem gehören. Im Konoskop konnte ich auch, allerdings erst undeutlich, das feststehende Kreuz der optisch-einaxigen Krystalle konstatieren.

Im übrigen wäre vielleicht noch hinzuzufügen, dafs die einzelnen Blättchen einen ausgesprochenen Glasglanz besitzen."

Wir wollen schliefslich noch erwähnen, dafs auch eine konzentrierte Lösung von Chlorcalcium bei Siedehitze reichliche Mengen von Chlorblei löst und beim Erkalten kleine Krystallblättchen ausscheidet, die wahrscheinlich aus einem ähnlichen Doppelsalze, wie das beschriebene, bestehen.

Berichtigung:

Seite	354,	Zeile	2	von	unten	lies	Finocchi	statt	Finacchi.
„	357,	„	18	„	„	„	Opistotonus	„	Opistatanus.
„	361,	„	10	„	oben	„	helle	„	fette.
„	361,	„	17	„	unten	„	grünen	„	grauen.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

Tafel I.

Fig. 1.

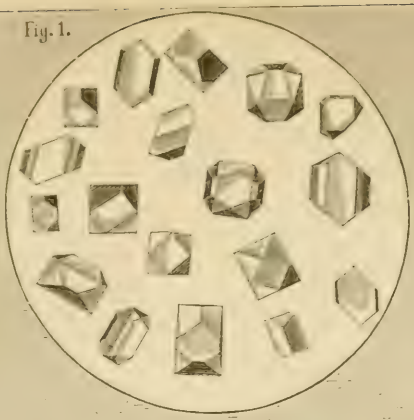


Fig. 2.

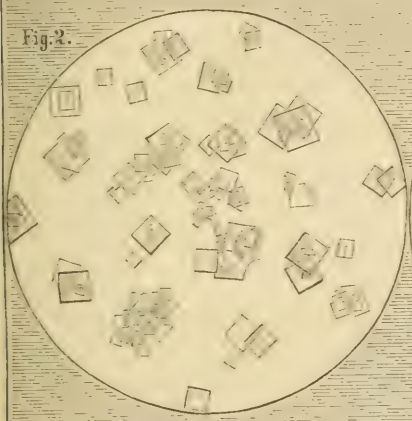
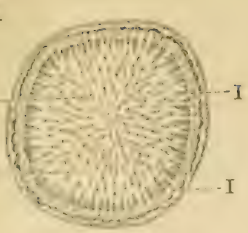


Fig. 3.

Fig. 4.

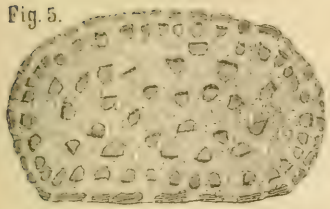
Tafel II.

Fig. 1.



Lupenbild.

Fig. 5.



Lupenbild eines Blattstieles

Anordnung der randständigen Schläuche.

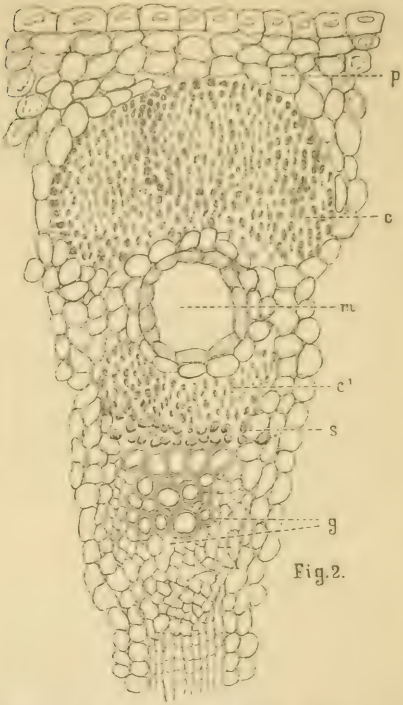
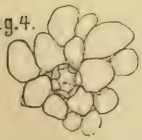


Fig. 2.

Fig. 3.

Markständiges Gefäfsbündel
mit Schlauch.

Fig. 4.



Ein einzelner Schlauch,
der nicht von einem Gefäfsbündel
berührt wird.

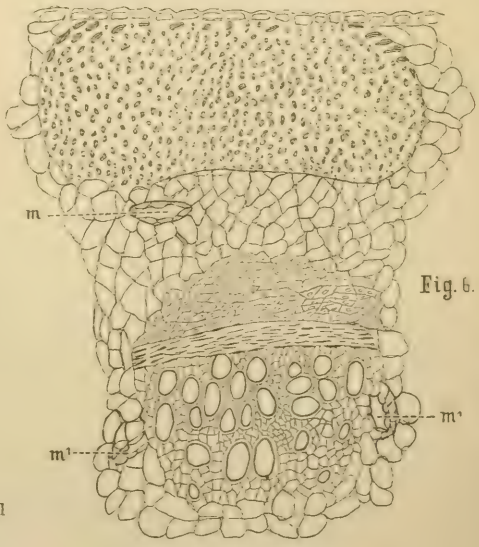


Fig. 6.

Äufsere Bündel im Blattstiel.

Von dem **Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins** in Berlin SW. 12, Zimmer-Strasse No. 3/4, ist zu beziehen:

Tabellarische Auszüge aus dem Arzneibuch für das Deutsche Reich

(Pharmacopoea Germanica editio tertia) zum Gebrauch für Apotheker, Apothekenrevisoren, Aerzte etc. zusammengestellt von **Theodor Pusch,** Medicinal-Assessor in Dessau. Herausgegeben vom Deutschen Apotheker-Verein.

INHALT: Chemische Präparate, Drogen, Ersatz-Arzneimittel, Extracte, Gehaltstabelle, Klar vorräthig zu haltende Arzneimittel, Löslichkeits-Tabelle, Maximaldosen, Nicht über ein Jahr aufzubewahrende Arzneimittel, Nicht vorräthig zu haltende Arzneimittel, Pharmaceutische Präparate, Reagentien, Schmelzpunkt-Tabelle, Separanda, Siedepunkt-Tabelle, Specifische Gewichte im Allgemeinen, Specifische Gewichte, die bei Apothekenrevisionen festzustellen sind, Unter Wasser zu bewahrende Arzneimittel, Venena, Vor der Abgabe umzuschüttelnde Arzneimittel, Vor Feuchtigkeit besonders zu schützende Arzneimittel, Vor Licht zu schützende Arzneimittel, Zerkleinerungsmaass für Drogen etc.

Defectur-Taschenbuch,

enthaltend die kurze Zusammenstellung aller in dem „Arzneibuch für das Deutsche Reich" (Pharmacopoea Germanica ed. III) gegebenen Vorschriften für die Darstellung chemischer, sowie pharmaceutischer Präparate und Reagentien, bearbeitet von **Theodor Pusch,** Medicinal-Assessor in Dessau. Herausgegeben vom Deutschen Apotheker-Verein.

Beide Werkchen in handlichem Taschenformat im Umfange von je 2 Bogen.

Der **Preis** eines jeden ist bei freier Zusendung auf 50 Pfg., für beide zusammen auf Mk. 1,— festgesetzt.

Der Ertrag ist für die Stipendienkasse des Deutschen Apotheker-Vereins bestimmt.

Bestellungen,

denen man den Betrag oder die Ermächtigung zur Post-Nachnahme beizufügen bittet, nimmt entgegen

das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins,
Berlin SW. 12.

Warmbrunn, Quilitz & Co.

40. Rosenthalerstrasse 40.
BERLIN, C. [2]

Neu!

Geaichte, vorschriftsmässige Gefässe
für
steuerfreien Sprit.

Bach & Riedel,

BERLIN S., Alexandrinenstr. 57.

Emailleschmelzerei u. Schriftmalerei.

FABRIK und LAGER

pharmaceut., chemischer, physikalischer Apparate, Geräthschaften u. Gefässe.

Vollständige Einrichtungen für Apotheken u. Laboratorien.

Ergänzung einzelner Standgefässe nach Muster. [3a]

Medicinglas in sauberer Arbeit.

Reelle Bedienung. — Solide Preise.

Extr. Filicis Ph. G. II.
Frisch bereitet.
Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a/Harz. [5]

---

[4] **Einwickelpapiere,**
eleg. Farben, 5 Ko. frei ℳ 5.
Oberwesel a. Rh. **Fr. Reusch.**

Rhein- und Moselweine,
eigenes Wachstum.

Verlag von **Tausch & Grosse,** Halle a. S.

Anleitung zur Qualitativen Analyse

[10]

von

Prof. Dr. Ernst Schmidt (Marburg).

3. vermehrte Aufl. 1890, geb. 2,40 Mk.

---

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämtlicher Gefäfse u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefäfse. [1]

Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franko.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts,**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. Greiss in Berlin.

Band 228, Heft 10.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1890.

Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

Ausgegeben den 11. Oktober.

INHALT.

Seite

Robert Otto und **Wilhelm Otto**, Bildung von Estern und Anhydriden mittels Chlorkohlensäureäthyläther . 499

(Mitteilungen aus dem Laboratorium für synthet. und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Ernst Schmidt und **Max Wernecke**, Über das Coffeïdin 516

August Jassoy, Beiträge zur Kenntnis des Ostruthins . 544

(Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institute der Universität Marburg.)

C. Hartwich, Über die Schleimzellen der Salepknollen . 563

W. Danckwortt, Über einige Derivate des Morphins . 572

(Mitteilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Institute zu Marburg.)

Eingegangene Beiträge.

Wilh. Schütte, Beiträge zur Kenntnis der Solanaceenalkaloide.

Ernst Schmidt, Über das Hydrastin.

(Geschlossen den 30. IX. 1890.)

Diese Zeitschrift erscheint, in der Regel monatlich einmal, in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang ℳ 12,—.

Alle Beiträge für das „**Archiv**“ sind an die

Archiv-Redaction

Herrn Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder Herrn Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig,

alle die Inserate u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das

Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins,

Berlin SW. 12, Zimmer-Strafse No. 3/4,

einzusenden.

ARCHIV DER PHARMACIE.

228. Band, 10. Heft.

Mitteilungen aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.

II. Bildung von Estern und Anhydriden mittels Chlorkohlensäureäthyläther.

Von Robert Otto und Wilhelm Otto.

(Eingegangen den 16. VIII. 1890.)

Die Entdeckung der esterifizierenden Wirkung des Chlorkohlensäureäthyläthers (Chlorameisensäureäthyläther) auf organische Säuren wurde von dem einen von uns in Gemeinschaft mit A. Rössing gelegentlich seiner Arbeiten über Sulfoncarbonsäuren gemacht. Als zum Zweck der Darstellung des niedrigsten Gliedes der Reihe dieser Säuren mit aromatischen Kohlenwasserstoffresten in den Radikalen RSO_2, der Phenylsulfonameisensäure, äquimolekulare Mengen von Chlorkohlensäureäther und benzolsulfinsaurem Natrium zusammengebracht wurden, zeigte sich, dafs die Reaktion nur zum verschwindenden Teile gemäfs der Gleichung:

$$C_6H_5SO_2Na + ClCOOC_2H_5 = NaCl + C_6H_5SO_2COOC_2H_5,$$

also unter Bildung von Phenylsulfonameisensäureäthyläther, sich vollzog, sondern im wesentlichen nach Gleichung:

$$C_6H_5SO_2Na + ClCOOC_2H_5 = NaCl + CO_2 + C_6H_5SO_2C_2H_5,$$

also unter Abspaltung von Kohlendioxyd vor sich ging, und dafs dabei der mit dem Äthylphenylsulfon isomere, lange vergeblich gesuchte Äthyläther der Benzolsulfinsäure entstand.[1] Diese Reaktion dürfte deshalb ein ganz besonderes Interesse in Anspruch nehmen, weil durch sie zuerst mit völliger Bestimmtheit nachgewiesen wurde, dafs aufser

[1] R. Otto und A. Rössing: Beiträge zur Lösung der Frage nach der Konstitution der Sulfinsäuren. II. Existenz der den Sulfonen isomeren Ester der Sulfinsäuren. Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2493.

den schon lange bekannten Sulfonen als Alkylderivate der Sulfinsäuren isomere Verbindungen existieren, die den Charakter von zusammengesetzten Äthern besitzen, und dafs demnach die in Rede stehenden Säuren ganz so wie z. B. die Blausäure, die Cyansäure, die Sulfocyansäure, von welchen sich bekanntermafsen in gleicher Weise je zwei Arten von Alkylderivaten ableiten lassen, zu den tautomeren Substanzen gehören, die Erscheinung zeigen, welche man Desmotropie genannt hat.[1]

Die gefundene Reaktion legte nun den Gedanken nahe, das Verhalten des Chlorkohlensäureäthylesters gegen Alkalisalze anderer organischer Säuren experimentell festzustellen. So entstand zunächst die nachstehende Arbeit, die hauptsächlich die Ergebnisse der Versuche der Einwirkung des genannten Esters auf die Salze einer Anzahl von einbasischen und zweibasischen Carbonsäuren aus der Reihe der aliphatischen und aromatischen Verbindungen enthält.[2]

I. Versuche mit einbasischen Fettsäuren.

a) Ameisensäure.

Wenn man ameisensaures Natrium zweckmäfsig mit etwa dem doppelten Volumen Weingeist übergiefst und der Mischung Chlorkohlen-

---

[1] *δεσμός* bedeutet im Griechischen die Fessel, Desmotropie Fessel- oder Bindungswechsel. Benzolsulfinsaures Natrium, welches durch Jodäthyl leicht nach Gleichung: $C_6H_5SO_2Na + C_2H_5J = NaJ + C_6H_5SO_2C_2H_5$ in Äthylphenylsulfon übergeführt wird, verhält sich bei dieser Reaktion wie das Natriumsalz einer Verbindung:

$$\overset{\text{VI}}{S}C_6H_5$$
$$O$$
$$O$$
$$H$$

dem Chlorkohlensäureäther gegenüber aber, wie man aus der Überführung in den mit dem Sulfone isomeren Ester entnehmen mufs, als das Salz einer Verbindung:

$$\overset{\text{IV}}{S}C_6H_5$$
$$O$$
$$OH.$$

(Vergl. R. Otto: Beiträge zur Lösung der Frage nach der Konstitution der Sulfinsäuren. Ber. d. d. chem. Ges. 13, 1272.)

[2] Eine vorläufige Mitteilung über die Arbeit findet sich in den Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1516, unter dem Titel: Über die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf Salze von Fettsäuren und aromatischen Säuren.

säureäthyläther[1] hinzufügt, so beginnt fast augenblicklich und unter gelinder Erwärmung Entwicklung von Kohlensäure. Fährt man unter Abkühlung mit dem Zusatze des Esters in kleinen Anteilen so lange fort, dafs etwa auf jedes Molekül des Salzes ein Molekül des Esters kommt und läfst einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so enthält die Flüssigkeit schliefslich aufser Chlornatrium und etwas Kohlensäurediäthyläther — dem Produkte der Einwirkung des Alkohols auf den Chlorkohlensäureäther:

$$Cl.COOC_2H_5 + C_2H_5OH = HCl + CO(OC_2H_5)_2 —$$

im wesentlichen nur Ameisensäureäther und freie Ameisensäure, vielleicht auch etwas freie Salzsäure.[2] Zur Gewinnung des Ameisensäureesters übersättigt man die Flüssigkeit mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium, fügt, wenn nötig, noch so viel Wasser hinzu, dafs der entstandene Äther als Ölschicht obenauf zu schwimmen kommt, versetzt, um möglichst viel des schon in 9 Teilen Wasser löslichen Äthers zur Abscheidung zu bringen, falls die untere wässerige Flüssigkeit noch keine gesättigte Kochsalzlösung darstellen sollte, mit diesem Salze bis zur Sättigung, hebt dann den Ester ab und reinigt ihn nach dem Stehen über geglühter Pottasche auf dem Wege der fraktionierten Destillation.[3]

So wurde der Ameisensäureäthyläther als eine nach Pfirsichkernen riechende Flüssigkeit erhalten, deren Siedepunkt zwischen 53—55° lag. Der Siedepunkt des Esters wird bei 54,3° angegeben. Mit Kalilauge liefs sich unser Präparat leicht verseifen zu Alkohol und Ameisensäuresalz. Die beim Erwärmen des Esters mit konzentrierter Kalilauge entstandene alkalische Lösung gab bei der Destillation Alkohol — nachgewiesen durch die Jodoformreaktion — und bei der Behandlung mit

---

[1] Der Chlorkohlensäureäther für diese Versuche war von Kahlbaum-Berlin bezogen und durch Rektifikation mit eingesenktem Thermometer nach dem Stehen über Bleiglätte und Chlorcalcium von kleinen Beimengen Salzsäure und Kohlensäureäther befreit worden.

[2] Sollte ein Überschufs von Chlorkohlensäureäther vorhanden sein, der sich leicht aus dem Geruch ergiebt, so fügt man zweckmäfsig noch etwas ameisensaures Salz hinzu. Es möge hier erwähnt werden, dafs auf freie Ameisensäure Chlorkohlensäureäther beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck keine Einwirkung ausübt.

[3] In gleicher oder ähnlicher Weise wurde, wenn nichts Besonderes angegeben ist, im wesentlichen auch bei den übrigen in dieser Arbeit zu besprechenden Chlorkohlensäureätherversuchen operiert.

konzentrierter Schwefelsäure, nach der Entfernung des Alkohols, reichliche Mengen brennbaren Kohlenoxyds, mufste also ameisensaures Salz enthalten.

Was nun die Entstehung des Ameisensäureesters anbelangt, so könnte man in Anbetracht dessen, dafs bekanntlich Chlorkohlensäureäther bei vielen Reaktionen in Kohlendioxyd und Chloräthyl:

$$ClCOOC_2H_5 = CO_2 + C_2H_5Cl$$

zerfällt, anzunehmen geneigt sein, dafs ein gleicher, direkter Zerfall auf sogen. katalytischem Wege auch im vorliegenden Falle stattfände, und dafs dann weiter das Chloräthyl auf das Formiat nach Gleichung:

$$HCOONa + C_2H_5Cl = NaCl + HCOOC_2H_5$$

esterifizierend wirke. Wenn dem so wäre, so hätte wohl ein, wenn auch vielleicht nur kleiner Teil des Chloräthyls sich der Reaktion entziehen und als solcher auftreten, ein anderer aber, auf den gegenwärtigen Alkohol einwirkend, Veranlassung zur Bildung von Äther gemäfs der Gleichung:

$$C_2H_5OH + C_2H_5Cl = HCl + (C_2H_5)_2O$$

geben müssen. Aber weder Chloräthyl noch Äther konnten unter den Reaktionsprodukten nachgewiesen werden, so dafs die in Rede stehende Annahme der erforderlichen thatsächlichen Grundlage entbehrt. Die thatsächlichen Verhältnisse schliefsen auch die weitere, unten bei den Versuchen mit Propionsäure zu besprechende Annahme aus, dafs bei der fraglichen Reaktion der Chlorkohlensäureäther sich etwa nach Gleichung:

$$2ClCOOC_2H_5 = 2CO_2 + C_2H_5Cl + C_2H_4 + HCl$$

zunächst in Kohlendioxyd, Chloräthyl, Äthylen und Salzsäure zerlege, eine Annahme, die in Anbetracht dessen, dafs C. Olsch vor einiger Zeit diesen „katalytischen“ Zerfall unserer Verbindung unter dem Einflusse des Chlorzinks nachgewiesen hat[1], nicht ganz von der Hand gewiesen werden durfte.

Wir glauben nun annehmen zu dürfen, dafs bei dem Zusammentreffen des Chlorkohlensäureesters mit dem ameisensauren Salze intermediär eine Carboxäthylverbindung im Sinne der Gleichung:

---

[1] Zersetzung des Chlorkohlensäureesters durch Chlorzink. Ann. Chem. Pharm. 226, 281.

$$H\,.\,COONa + ClCOOC_2H_5 = NaCl + HCOO\,.\,COOC_2H_5$$

entsteht und dafs dieser Carboameisensäureäthyläther dann zum Teil ohne weiteres nach Gleichung:

$$HCOO\,.\,COOC_2H_5 = CO_2 + HCOOC_2H_5 \quad (I)$$

in Kohlendioxyd und Ameisensäureäther, zum Teil aber unter der Einwirkung des Wassers des Weingeistes nach Gleichung:

$$HCOO\,.\,COOC_2H_5 + H_2O = CO_2 + C_2H_6O + HCOOH \quad (II)$$

in Kohlendioxyd, Alkohol und freie Ameisensäure zerlegt wird.[1]

Dafs bei der Reaktion sich in der That Ameisensäure bildet, wurde schon oben erwähnt. Es ist nun weiter bemerkenswert, dafs die Menge derselben viel zu beträchtlich ist, um annehmen zu können, dafs dieselbe allein aus dem Formiat durch diejenige Menge Salzsäure hätte in Freiheit gesetzt sein können, welche sich neben Kohlensäurediäthyläther bei der Einwirkung des Alkohols auf den Chlorkohlensäureester bilden kann. Da unter den obwaltenden Verhältnissen diese Reaktion nur zu einem sehr geringen Betrage Platz greift — es konnten in den höher siedenden Anteilen der fraktionierten Destillation des rohen Ameisensäureesters nur aufserordentlich geringe Mengen des bei 126° etwa siedenden Kohlensäurediäthyläthers nachgewiesen werden — so bleibt nur übrig, dafs der weitaus überwiegende Teil der freien Ameisensäure einer anderen Reaktion ihre Entstehung verdankt. Um einen Anhaltspunkt für die Beurteilung der Menge der entstehenden freien Säure zu gewinnen, wurde die bei einem Versuche erhaltene saure alkoholische Flüssigkeit mit Normalkali titriert. Unter der übrigens begreiflich nicht ganz zutreffenden Annahme, dafs dieses allein zur Neutralisation von Ameisensäure verbraucht wurde[2], ergab sich, dafs etwa 15 Proz. vom

[1] Die Existenz derartiger Verbindungen haben E. Drechsel und H. Möller nachgewiesen; es sind dieses der Carbokomensäureäther und der Carbogallussäureäther. Wenn man eine absolut alkoholische Lösung von Ätherkomensäure mit einer eben solchen von Natriumalkoholat versetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag, der unter der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther in den Carbokomensäureäther: $C_4H_2O{<}^{COOC_2H_5}_{COO\,.\,COOC_2H_5}$ übergeführt wird. Auf ähnliche Weise erhielten sie den Carbogallussäureäther. (Über Carbokomensäure- und Carbogallussäureäther Journal f. prakt. Chemie (N. F.) 17, 163, Vorl. Mitt.)

[2] Die Flüssigkeit konnte recht wohl auch freie Salzsäure enthalten haben.

Gewichte der in Form ihres Natriumsalzes angewandten Säure regeneriert waren.

Anders gestaltet sich nun der Vorgang, wenn man ohne weiteres, bei Ausschluſs von Wasser und Alkohol, ameisensaures Natrium und Chlorkohlensäureäther auf einander reagieren läſst, dann zerlegt sich ein Teil der intermediären Carboameisensäureverbindung wie bei Gegenwart von Weingeist nach Gleichung I in Kohlendioxyd und Ameisensäureäther, der Rest aber zerfällt zunächst gemäſs der Gleichung:

$$2HCOO \cdot COOC_2H_5 = CO(OC_2H_5)_2 + CO_2 + \frac{HCO}{HCO}\!>\!O \quad \text{(III.)}$$

in Kohlensäurediäthyläther, Kohlendioxyd und Ameisensäureanhydrid, wovon letzteres als nicht existenzfähig sofort weiter zu Ameisensäure und Kohlenmonoxyd sich spaltet:

$$\frac{HCO}{HCO}\!>\!O = CH_2O_2 + CO.^1 \quad \text{(IV)}$$

Je 10 Gew.-Teile Chlorkohlensäureäther werden zweckmäſsig mit 8 Gew.-Teilen (etwa das Doppelte der äquimolekularen Menge) sorgfältig entwässerten und sehr fein gepulverten ameisensauren Natriums in einer am aufrecht stehenden Kühler befindlichen tubulierten Retorte im Wasserbade erhitzt. Mit dem oberen Ende des Kühlrohrs wird ein Gasleitungsrohr verbunden, welches die entstehenden Gase zur Aufnahme des Kohlendioxyds in eine Woulff'sche Flasche unter Kalilauge führt. Was hier nicht absorbiert wird, gelangt schliefslich mittels einer zweiten durch den anderen Tubulus der Flasche geführten Glasröhre in eine mit Hahn versehene Glocke, welche, mit Wasser gefüllt, sich auf der Brücke einer pneumatischen Wanne befindet. Dieses Gas zeigt alle Eigenschaften des Kohlenoxyds, brennt angezündet mit der charakteristischen Färbung und bräunt mit Palladiumchlorürlösung getränkte Papierstreifen. Wenn nach etwa sechsstündigem Erhitzen, während dessen stetig Gasentwickelung stattfindet, die Flüssigkeit in der Retorte nicht mehr nach Chlorkohlensäureäther riecht, ist die Reaktion als beendigt anzusehen.[2] Dann destilliert man die flüssigen

[1] Vergl. R. Otto: Über die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf ameisensaures Natrium. Ber. d. d. Chem. Ges. 21, 1267.

[2] Bei Anwendung äquimolekularer Mengen Ester und Formiat bleibt ein grofser Teil Ester aufser Reaktion, selbst nach mehrtägigem Erhitzen; deshalb empfiehlt es sich, einen grofsen Überschufs des ameisensauren Salzes anzuwenden.

Reaktionsprodukte im Ölbade, welches man schliefslich bis auf etwa 180° erhitzt, ab und fraktioniert.

Aus 130 g Chlorkohlensäureäther wurden auf diese Weise bei einem Versuche etwa 25 g reinen, bei 53 bis 55° siedenden Ameisensäureesters und 10 g Kohlensäureäther erhalten. Letzterer siedete bei 125 bis 127° und liefs sich mittels Kalilauge wie der auf bekannte Weise dargestellte Ester nicht gerade leicht in Alkohol und Kohlensäuresalz zerlegen.

Die mittleren, um 100° siedenden und stark sauer reagierenden Fraktionen enthielten als wesentlichen Bestandteil Ameisensäure. Zur Nachweisung derselben wurden die Destillate kurze Zeit mit Wasser geschüttelt und die wässerige Flüssigkeit nach Abtrennung des Ungelöstgebliebenen mit gelbem Quecksilberoxyd erhitzt. Unter reichlicher Entwickelung von Kohlendioxyd fand Abscheidung von metallischem Quecksilber statt.[1]

Die Annahme, dafs die Carboameisensäure gemäfs der oben angegebenen Gleichung III bei seiner Zersetzung für sich zunächst Ameisensäureanhydrid giebt, findet darin eine wesentliche Stütze, dafs, wenn man in Weingeist Chlorkohlensäureäther auf Salze von Säuren einwirken läfst, deren Anhydride existenzfähig sind und durch jenes Agens nicht oder nur langsam verändert, d. h. in Säuren und Ester übergeführt werden, reichliche Mengen von Anhydriden erhalten wurden, wie unten bei der Besprechung der Versuche mit aromatischen Säuren dargethan werden wird.

[1] Es ist bemerkenswert, dafs die in den Reaktionsprodukten enthaltene Ameisensäure sich aufsergewöhnlich schwer von den Salzen abdestillieren läfst. Als bei einem Versuche die Retorte einige Zeit fast bis auf 200° erhitzt war, roch der Salzrückstand noch stechend nach Ameisensäure. Eine Probe desselben, im Probierröhrchen stärker erhitzt, entwickelte sofort stark sauer reagierende Dämpfe, wie auch die wässerige Lösung des Rückstandes Lackmus noch deutlich rötete. Sollte dieses Verhalten auf die Bildung eines dem sogenannten sauren Kaliumacetat vergleichbaren und sich analog verhaltenden Ameisensäuresalzes hindeuten?

Oxalsäureäther, dessen Bildung gemäfs der Gleichung:

$$2HCOO : COOC_2H_5 = \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + H_2O + CO_2 + CO$$

nicht aufser dem Bereiche der Möglichkeit zu liegen schien, haben wir unter den Produkten der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf wasserfreies Natriumformiat nicht nachweisen können.

b) Essigsäure.

Es wurden zunächst ganz wie bei den entsprechenden Ameisensäureversuchen äquimolekulare Mengen von Natriumacetat und Chlorkohlensäureäther in Weingeist zusammengebracht, nach der Reaktion, die hier nicht so schnell sich vollzog, wie die zwischen dem Formiat und dem Ester, der Essigsäureäther in oben beschriebener Weise abgeschieden und gereinigt. Der so erhaltene Ester besafs den Siedepunkt (72 bis 73°) und auch die sonstigen Eigenschaften des auf bekannten Wegen dargestellten Essigäthers. Bei einem Versuche wurde auf oben angegebene Weise die Menge der regenerierten Essigsäure beiläufig zu 25 Proz. vom Gewichte der in Form des Acetats angewandten Säure gefunden und berechnet.

Bei einem anderen, leider nur mit etwa 12 g völlig entwässerten Natriumacetats und bei Ausschlufs von Weingeist angestellten Versuche wurde nach beendigter Reaktion die entstandene Flüssigkeit direkt von dem Salze abdestilliert. Aus dem Destillate konnte, aufser bei 78° siedendem Essigsäureäthyläther, ein bei 120 bis 130° siedender Anteil isoliert werden, welcher beim Verseifen mittels Barythydrats reichliche Mengen von Alkohol und Baryumcarbonat lieferte, also unzweifelhaft Kohlensäureäther als wesentlichen Bestandteil enthielt. Hieraus darf man wohl den Schlufs ziehen, dafs, ähnlich bis zu einem gewissen Grade wie bei den analogen Versuchen mit Formiat (vergl. oben Gleichung III), ein Teil der auch hier anzunehmenden intermediären Verbindung nach Gleichung:

$$2CH_3COO\,.\,COOC_2H_5 = \begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\!>\!O + CO(OC_2H_5)_2 + CO_2$$

sich in Kohlensäureäther, Kohlendioxyd und Acetsäureanhydrid zerlegte, auch wenn dieses letztere unter den Reaktionsprodukten nicht nachgewiesen wurde.[1]

c) Propionsäure.

Der nun zu beschreibende Versuch, wobei 33 g propionsaures Calcium und 33 g Chlorkohlensäureäther in Weingeist auf einander einwirkten, hatte, wie schon oben angedeutet wurde, zugleich den Zweck,

[1] Zur Zeit, wo dieser Versuch angestellt wurde — NB. vor den Versuchen mit ameisensaurem Natrium bei Ausschlufs von Wasser und mit Benzoesäuresalz — mutmafsten wir noch nicht, dafs unter unseren Reaktionsprodukten unter Umständen sich Säureanhydride befänden.

die Frage zur Entscheidung zu bringen, ob nicht, ähnlich wie bei dem erwähnten Versuche von Ulsch, bei der Zersetzung des Esters neben Kohlendioxyd und Salzsäure Äthylen und Chloräthyl entstehen. Zu dem Ende wurde der Kolben, worin sich die oben angegebene Mischung befand, mit einem aufrecht stehenden Kühler und dieser mit einer Kalilauge enthaltenden Woulff'schen Flasche verbunden, an welche sich eine in Kältemischung stehende „Ente" und weiter ein mit Bromwasser beschickter Liebig'scher Kaliapparat anschlofsen. Weder Chloräthyl noch Äthylen konnten in den Gasen, die sich aus der Mischung aus Propionat u. s. w. lebhaft entwickelten, nachgewiesen werden. Die Gase bestanden vielmehr wesentlich nur aus Kohlendioxyd, das von der Lauge absorbiert wurde. Nach Beendigung der Reaktion, schliefslich durch ganz gelindes Erwärmen des Kolbeninhaltes, enthielt die „Ente" einige Tropfen Chlorkohlensäureäther, der sich mit dem Kohlendioxyd verflüchtigt hatte, und die bromhaltige Flüssigkeit wurde kaum von Gasblasen passiert, die auch keine noch so geringe Entfärbung zur Folge hatten, also Äthylen nicht enthalten konnten. Aus der alkoholischen, freie Propionsäure enthaltenden Flüssigkeit wurde auf mehrfach erörterte Weise der Propionsäureäthyläther abgeschieden und durch wiederholte fraktionierte Destillation gereinigt. Zur Identifizierung der bei 95 bis 105° sich ergebenden Fraktion mit Propionsäureester (Siedepunkt 98,8°) wurde ein Teil derselben durch vierstündiges Erhitzen in geschlossener Röhre mit Wasser auf 120° verseift. In dem aus der resultierenden Flüssigkeit dargestellten Silbersalze wurden 59,6 Proz. Silber gefunden. Propionsaures Silber enthält 59,7 Proz. Silber.

d) Isovaleriansäure.

Bei diesem Versuche liefsen wir 10 g der Säure in Form ihres Natriumsalzes und 10 g Chlorkohlensäureester in Weingeist auf einander einwirken. Die Reaktion ging leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur von statten. Regeneriert wurden ungefähr 50 Proz. Säure. Die Hauptmenge des mit Wasser abgeschiedenen, auf mehrfach angegebene Weise gereinigten Reaktionsproduktes destillierte zwischen 130 und 140°. Der Siedepunkt des Isovaleriansäureäthyläthers wird bei 134,5° angegeben.

e) Stearinsäure.

Zu dem letzten Versuche, der mit einer einbasischen Säure aus der Fettsäurereihe unternommen wurde, wählten wir die Stearinsäure,

und zwar als Natriumsalz in einer Menge von 13 g. Dasselbe wurde in üblicher Weise in Weingeist mit Chlorkohlensäureäther behandelt, dann nach Beendigung der Kohlensäureentwickelung das in Wasser Unlösliche gesammelt, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Das Produkt schmolz ungefähr zwischen 53 und 56° und verhielt sich wie ein Gemenge von bei 69,2° schmelzender Stearinsäure und des bei 33 bis 34° schmelzenden Äthylesters dieser Säure. Bei der Behandlung mit Kalilauge lieferte es Alkohol, und auf Zusatz von Salzsäure schied die alkalische Flüssigkeit nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 69° schmelzende Stearinsäure ab.

II. Versuche mit einbasischen Säuren der aromatischen Reihe.

a) Benzoesäure.

Benzoesaures Natrium und Chlorkohlensäureester wirken in Weingeist leicht auf einander ein; aus der resultierenden alkoholischen Flüssigkeit, welche nur sehr geringe Mengen freier Säure — Benzoesäure — enthält, scheidet Wasser eine reichliche Menge eines Öles ab, welches aufser etwas Kohlensäurediäthyläther im wesentlichen nur Benzoesäureäthyläther und Benzoesäureanhydrid enthält.[1] Das Öl, welches der mit wenig Natriumcarbonat alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Äther leicht entzogen werden konnte, wurde nach dem Verjagen des Äthers der fraktionierten Destillation unterworfen.

1. Fraktion. Bis 150°. Geringe Menge, aus Alkohol und Kohlensäurediäthyläther (Siedepunkt 126°) bestehend.

2. Fraktion. Bis 200°. Wenig.

3. Fraktion. Bis 225°. Reichlich, hauptsächlich in der Nähe von 213°, dem Siedepunkt des Benzoesäureäthyläthers, übergehend.

4. Fraktion. Bis 280°. Wenig.

---

[1] Es verdient bemerkt zu werden, dafs — wie wir wiederholt beobachtet haben — auf Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Flüssigkeit, welche nach der Einwirkung der Agentien sich ergiebt, von neuem Gasentwickelung beginnt, und dafs auch diese auf der Ausscheidung von Kohlendioxyd beruht. Ähnlich bei den Versuchen in der aliphatischen Reihe. Sollte nicht auch diese Thatsache zu Gunsten der Annahme einer Bildung der intermediären Carboxäthylverbindungen sprechen?

Das Thermometer steigt nun plötzlich auf über 360°, und es geht ein gelbliches Öl über, welches durch Hineinwerfen eines Krystalles von Benzoesäureanhydrid vollständig erstarrt, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol kleine rhombische Prismen bildet und bei 41 bis 42° schmilzt. Der Schmelzpunkt des Benzoesäureanhydrids liegt bei 42°. Bei Behandlung mit Ammoniak giebt das Produkt ein bei 127° schmelzendes Amid. Der Schmelzpunkt des Benzamids wird von Schiff bei 128° angegeben.

Die um 213° siedende Fraktion erweist sich als im wesentlichen aus Benzoesäureäthyläther bestehend. Dieser kann daraus leicht durch nochmalige fraktionierte Destillation mit allen seinen Eigenschaften isoliert werden. Das Produkt verseift sich z. B. leicht mit Kalilauge und liefert dabei, aufser Alkohol, bei 120 bis 121° schmelzende Benzoesäure.

Wir haben nun auch Chlorkohlensäureäther und sorgfältig entwässertes benzoesaures Natrium in über Natrium gestandenem Benzol unter Bedingungen auf einander einwirken lassen, welche ein Anziehen von Wasser während der Dauer des Versuches unmöglich machten, indem wir den Kolben, in welchem die Mischung schliefslich zur Beendigung der Reaktion im Wasserbade erwärmt wurde, mit einem aufrecht stehenden Kühler und diesen mit einer U-förmigen Rohre verbanden, welches mit Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücken enthielt. Die von den unlöslichen Salzen getrennte benzolische Flüssigkeit (B) wurde fraktioniert. Nachdem das Lösungsmittel übergegangen war, destillierte, und zwar auffallender Weise unter Abspaltung von Chlorwasserstoff, bis 140° eine Flüssigkeit über, aus welcher durch abermalige Destillation ein zwischen 120 und 130° siedender Anteil isoliert werden konnte, dem alle Eigenschaften des Kohlensäurediäthyläthers (Siedepunkt 126°) zukamen. In dem über 200° siedenden Teile der Benzollösung (B) wurde wieder Benzoesäureäther und Benzoesäureanhydrid, letzteres in vorwiegender Menge, daneben aber auch etwas Benzoesäure nachgewiesen. Da bei dem Versuche ziemlich alles Wasser ferngehalten war, so kann nur angenommen werden, dafs diese Säure aus dem benzoesauren Natrium durch die Salzsäure in Freiheit gesetzt wurde, welche wohl infolge sekundärer, nicht zu definierender Reaktionen bei dem in Rede stehenden Vorgange, wie oben schon erwähnt wurde, auftrat.

Hiernach wirken Chlorkohlensäureäther und benzoesaures Natrium in Alkohol im wesentlichen unter Bildung von Benzoesäureäthyläther

und Benzoesäureanhydrid auf einander ein, während bei Ausschluſs von Wasser daneben Kohlensäureäther entsteht. Giebt man zu, daſs in beiden Fällen zunächst als intermediäre Verbindung sich gemäſs der Gleichung:

$$C_6H_5COONa + ClCOOC_2H_5 = NaCl + C_6H_5COO \,.\, COOC_2H_5$$

ein Carbobenzoesäureäthylester (carboxäthylierte Benzoesäure) bildet, so lassen sich die weiteren Vorgänge in die nachstehenden Gleichungen einkleiden:

a) $C_6H_5COO \,.\, COOC_2H_5 = CO_2 + C_6H_5COOC_2H_5$.

b) $2C_6H_5COOCOOC_2H_5 + H_2O = 2CO_2 + 2C_2H_6O + \begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix}\!\!>\!O$.

c) $2C_6H_5COO \,.\, COOC_2H_5 = CO_2 + \begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix}\!\!>\!O + CO(OC_2H_5)_2$.

Sie lassen sich dann den oben bei der Ameisensäure besprochenen an die Seite stellen, mit dem Unterschiede, daſs aus Gründen, die in der Unbeständigkeit des Ameisensäureanhydrids liegen, ameisensaures Natrium und Chlorkohlensäureäther sich bei Gegenwart von Wasser zu Kohlendioxyd, Ameisensäureäthyläther und Ameisensäure (Gleichung I und II), bei Ausschluſs von Wasser zu Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd, Ameisensäure, Ameisensäureäthyläther und Kohlensäureäthyläther (Gleichung I, III und IV), in beiden Fällen neben Chlornatrium umsetzen.

b) Metatoluylsäure.

27 g der Säure wurden in verdünntem Alkohol in Form ihres Kaliumsalzes mit Chlorkohlensäureäther behandelt. Prompte Entwickelung von Kohlensäure. Der alkoholischen Lösung, worin nur wenig freie Säure enthalten war, konnte nach dem Zusatz von Wasser und kohlensaurem Kalium bis zur neutralen Reaktion durch Äther ein öliges Produkt entzogen werden, welches der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Der bei 220° bis 230° siedende Anteil erwies sich als hauptsächlich aus dem Äthyläther der Metatoluylsäure bestehend, welcher bei 710 mm bei 224,5° bis 226,5° sieden soll. Von dieser Temperatur stieg das Thermometer schnell auf über 360°. Die Destillation wurde deshalb unterbrochen und der Nachweis zu liefern versucht, daſs der im Destillierkolben enthaltene dickflüssige, auch nach mehrtägigem Stehen nicht erstarrende Rückstand das Anhydrid der Toluylsäure sei. Mit alkoholischem Ammoniak erwärmte er sich, ohne damit ein krystallinisches Produkt zu geben. Auch beim Erhitzen mit alkoholischem

Ammoniak auf 100° wurde ein solches nicht erhalten. Zur Kontrole aus der Metatoluylsäure mittels Acetylchlorid gewonnenes Anhydrid und das daraus mit alkoholischem Ammoniak dargestellte Amid zeigten ähnliche Eigenschaften. Letzteres erstarrte erst nach längerer Zeit teilweise.

Ein anderer Teil des Destillationsrückstandes wurde durch längeres Kochen mit Kalilauge in Lösung gebracht, die Lösung mit Schwefelsäure übersättigt und dann destilliert. Es wurden reichliche Mengen der bekanntlich leicht mit den Wasserdämpfen flüchtigen, bei 110° schmelzenden Metatoluylsäure erhalten. Somit läfst sich annehmen, dafs das fragliche Produkt mindestens im wesentlichen aus dem Anhydrid der Metatoluylsäure bestand. Die Menge desselben überwog die des Esters beträchtlich.

c) Phenylessigsäure.

Schliefslich wurde nun das Verhalten einer gleichzeitig der Klasse der Fettkörper und der der aromatischen Verbindungen angehörenden Säure, der der Metatoluylsäure: $C_6H_4<\overset{CH_3}{\underset{COOH}{\overset{1}{\underset{3}{}}}}$, isomeren Phenylessigsäure: $C_6H_5 . CH_2 . COOH$ gegen Chlorkohlensäureäther in den Bereich der Untersuchungen mit einbasischen Säuren hineingezogen.

Angewandt wurden 27 g Säure in Form ihres Natriumsalzes. Nach beendigter Reaktion war viel Säure regeneriert, Anhydrid aber nicht gebildet. Der letzte und gröfste Anteil der fraktionierten Destillation des in Wasser unlöslichen Reaktionsproduktes ging bei 224 bis 226° über, war also als Phenylessigsäureäthyläther anzusehen, dessen Siedepunkt (corr.) bei 229° angegeben wird.

Die Phenylessigsäure schliefst sich also in ihrem Verhalten gegen Chlorkohlensäureäther, wie vorauszusehen war, den Fettsäuren an.

Bei dieser Gelegenheit wurde das Anhydrid der Phenylessigsäure durch Erwärmen derselben mit Acetylchlorid und Reinigen des Produktes durch Umkrystallisieren aus Äther dargestellt. Es schmolz bei 54° und gab mit alkoholischem Ammoniak das bekannte, bei 155° schmelzende Amid.

III. Versuche mit zweibasischen Säuren der Methanreihe.

a) Oxalsäure.

Bei dem Versuche mit dieser Säure, die in Form ihres aus 13 g dargestellten Kaliumsalzes angewandt wurde, machte sich der Übelstand

geltend, dafs das Salz, welches in beiläufig 3,6 Teilen Wasser löslich ist, durch den zur Lösung des Chlorkohlensäureesters erforderlichen Alkohol gröfstenteils abgeschieden wird. Nach dem Verschwinden des stechenden Geruches des Esters wurde die stark sauer gewordene Flüssigkeit neutralisiert und ausgeäthert. Die Ausschüttelung hinterliefs allerdings eine geringe Menge einer ätherisch riechenden Flüssigkeit, deren Menge aber zu gering war, um fraktioniert werden zu können. Der Versuch wurde deshalb, und zwar bei Wasserausschlufs unter gelindem Erwärmen, mit etwa 30 g des bei 160° getrockneten Salzes und 40 g Ester wiederholt. Von dem Gemisch, welches nach mehreren Tagen noch stark nach unzersetztem Kohlensäureester roch, wurde die Flüssigkeit mit der Pumpe abgesogen und dann destilliert. Der gröfste Teil ging bei 94° über, war also Chlorkohlensäureester. Das Thermometer stieg dann schnell auf 185 bis 190°, wo eine kleine Menge einer gewürzhaft riechenden Flüssigkeit destillierte, die sich dadurch und durch ihr Verhalten beim Verseifen mit Kalilauge, wobei sie Alkohol und oxalsaures Kalium gab, als Oxalsäureäther (Siedepunkt bei 728 mm = 184,8°) zu erkennen gab. Der Salzrückstand bestand gröfstenteils aus unverändertem oxalsaurem Kalium mit wenig Chlorkalium, da er 83,15 Proz. Glührückstand, meistens Kaliumcarbonat mit etwas Chlorkalium, gab. Oxalsaures Kalium hinterläfst beim Glühen 81,93 Proz. Kaliumcarbonat.

b) Bernsteinsäure.

18 g dieser Säure wurden in ihr Kaliumsalz übergeführt und in weingeistiger Lösung allmählich mit 33 g Chlorkohlensäureäther versetzt. Die Reaktion war so energisch, dafs gekühlt werden mufste. Zur Neutralisation wurde nach beendeter Einwirkung so viel Kaliumcarbonat verbraucht, als etwa 9 g, also der Hälfte der angewandten Säure, entsprechen würde; danach wurde beim Verdünnen mit Wasser sehr wenig einer Flüssigkeit vom Geruch des Kohlensäureesters abgeschieden. Der Trockenrückstand der neutralen wässerigen Flüssigkeit trat an absoluten Alkohol ein Salz ab, in welchem nach zweistündigem Trocknen bei 95° 21,32 Proz. Kalium gefunden wurden. Dieses bestand aus äthylbernsteinsaurem Kalium, welches 21,19 Proz. Kalium fordert. Es bildete eine gummiartige Masse und war aufserordentlich hygroskopisch. Vom neutralen bernsteinsauren Kalium, das 20,10 Proz. Kalium enthält, unterscheidet es sich wesentlich durch seine leichte Löslichkeit in Alkohol.

Den Verlauf der Reaktion anlangend, so darf man wohl annehmen, dafs auch hier wieder, ähnlich wie bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Salze von Fettsäuren, zunächst ein Carbobernsteinsäureäther (dicarboxäthylierte Bernsteinsäure) sich bildet, gemäfs der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_2.COOKa\\|\\CH_2.COOKa\end{matrix} + 2ClCOOC_2H_5 = 2KaCl + \begin{matrix}CH_2.COO.COOC_2H_5\\|\\CH_2.COO.COOC_2H_5\end{matrix} \quad (\alpha)$$

und dafs diese intermediäre Verbindung dann sofort weiter, zum Teil nach Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_2.COO.COOC_2H_5\\CH_2.COO.COOC_2H_5\end{matrix} + 2H_2O = 2CO_2 + 2C_2H_6O + \begin{matrix}CH_2.COOH\\|\\CH_2.COOH\end{matrix} \quad (\beta)$$

in Kohlendioxyd, Alkohol und freie Bernsteinsäure, zum Teil aber weniger weit, entsprechend der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_2.COO.COOC_2H_5\\|\\CH_2.COO.COOC_2H_5\end{matrix} + H_2O = 2CO_2 + C_2H_6O + \begin{matrix}CH_2.COOC_2H_5\\|\\CH_2.COOH\end{matrix} \quad (\gamma),$$

unter Bildung von Äthylbernsteinsäure zerlegt wird. Hätte die Reaktion sich völlig analog den in der aliphatischen Reihe beobachteten Vorgängen gestaltet, so hätte dabei auch Bernsteinsäureäther entstehen müssen, wie unter den Produkten der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf oxalsaures Salz Oxalsäureester nachgewiesen werden konnte.

Die Entstehung der Äthylbernsteinsäure anlangend, so könnte man aber auch annehmen, dass die intermediäre Verbindung zunächst nach Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_2COO.COOC_2H_5\\|\\CH_2COO.COOC_2H_5\end{matrix} = CO_2 + CO_3(C_2H_5)_2 + \begin{matrix}CH_2CO\\CH_2CO\end{matrix}>O$$

in Kohlendioxyd, Kohlensäureäther und Bernsteinsäureanhydrid zerfiel, und dafs dann letzteres durch den Alkohol weiter in jene Verbindung verwandelt wurde. Dafs Bernsteinsäureanhydrid durch absoluten Alkohol in Äthylbernsteinsäure übergeführt wird, hat Heintz nachgewiesen.[1] Da aber diese Umwandlung erst bei längerem Kochen sich vollziehen soll und daneben immer Bernsteinsäureäther resultiert, welcher unter den Produkten der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf das bernstein-

[1] Jahresber. d. Chemie 1859, 280.

saure Salz nicht nachgewiesen wurde, ebensowenig wie eine nennenswerte Menge von Kohlensäureäther, so erscheint es richtiger und auch ungezwungener, anzunehmen, dafs die Bildung der Verbindung gemäfs Gleichung γ, also direkt sich vollziehe.

IV. Versuch mit einer zweibasischen aromatischen Säure.

Zu diesem Versuche wurde die leicht zugängliche Orthophtalsäure gewählt. Das aus 17 g derselben dargestellte Kaliumsalz wurde in weingeistiger Lösung mit dem Ester behandelt. Nach beendigter Einwirkung hatte der Wasserzusatz die Abscheidung eines Öles zur Folge, auch setzte sich allmählich regenerierte Phtalsäure in weifsen krystallinischen Krusten ab. Durch mehrfaches Ausschütteln mit Äther liefs sich der Flüssigkeit das Öl entziehen. Die ätherische Lösung schied beim Stehen über Chlorcalcium nach einiger Zeit noch einen Rest von Phtalsäure ab, die daran erkannt wurde, dafs sie bei 184° unter Zersetzung (in Wasser und Anhydrid) schmolz. Insgesamt waren beiläufig 8 g, also etwa die Hälfte der angewandten Säure zurückgebildet, ähnlich wie bei dem vorigen Versuche. Nach dem Abdestillieren des von dem Anhydrid getrennten Äthers blieb ein Öl zurück, welches sich schon bei einer Temperatur von wenig über 100° unter Abgabe von Alkohol zu zersetzen begann; bei weiterer Destillation ging zwischen 270 und 280° (meist bei 275°) eine Flüssigkeit über, die im Rohre des Destillierkolbens zu Krystallen vom Schmelzpunkt 128° erstarrte. Das Öl war also Äthylphtalsäure gewesen, die beim Destillieren, wie bekannt, in Alkohol und Phtalsäureanhydrid (Siedepunkt 276°, Schmelzpunkt 128°) zerfällt. Die Annahme, dafs sich die grofsen Mengen des Anhydrides, welche erhalten wurden, aus in dem Öle enthaltener Säure bei der Destillation gebildet haben könnten, ist deshalb ausgeschlossen, weil das Öl Äther passiert hatte, worin die Säure nur wenig löslich ist.

Die Phtalsäure verhält sich also gegenüber Chlorkohlensäureester in Alkohol analog der Bernsteinsäure unter gleichen Bedingungen. Auch bei Ausschlufs von Wasser findet Reaktion statt. Als trockenes phtalsaures Kalium (12 g) mit dem Ester (11 g) zusammengebracht wurden, trat von selbst Erwärmung ein. Nach längerem gelinden Erwärmen resultierte ein Brei, dem gewöhnlicher Äther ein Öl entzog, welches sich bei der Destillation genau so verhielt, wie das im vorhergehenden Versuche erwähnte, während das vom Äther Ungelöste sich

als Chlorkalium erwies, ohne Phtalsäure zu enthalten. Jenes Öl wurde aufserdem mit Silbercarbonat behandelt und in dem erhaltenen Salze die Menge des Silbers zu 35,83 Proz. gefunden. Äthylphtalsaures Silber enthält davon 35,88 Proz.

Hiernach darf angenommen werden, dafs in diesem Falle die intermediäre Phtalsäureverbindung sich wesentlich nach Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COO\,.\,COOC_2H_5\\COO\,.\,COOC_2H_5\end{matrix}+H_2O=C_6H_4<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOH\end{matrix}+2CO_2+C_2H_6O$$

zersetzt hatte (s. o. Gleichung γ).

Den Resultaten der Versuche mit Bernsteinsäure und Phtalsäure gegenüber darf man wohl annehmen, dafs unter geeigneten Bedingungen die Oxalsäure wie jene Säuren in eine Äthersäure verwandelt wird, wenn auch wegen der bekannten Unbeständigkeit dieser Verbindung, ihrer Neigung, sich in Oxalsäure und Alkohol zu zerlegen, die Gewinnung gröfserer Mengen der Äthyloxalsäure aus den Reaktionsprodukten schwerlich gelingen wird.

Schliefslich wurde noch zu einem orientierenden Versuche mit einer Oxysäure, nämlich der Salicylsäure, geschritten. Äquimolekulare Mengen des Natriumsalzes dieser Säure und Chlorkohlensäureester wirkten in weingeistiger Flüssigkeit nur sehr träge auf einander ein. Nach 2 Tagen hatte sich eine Schicht abgesondert, deren Volumen sich beim Neutralisieren mit kohlensaurem Natrium erheblich verringerte. Der Ätherauszug hinterliefs wenige Gramm eines flüssigen Rückstandes, in welchem wesentlich Kohlensäureäthyläther und Salicylsäureester nachgewiesen werden konnten. Die Menge der zur Neutralisation der ursprünglich erhaltenen Flüssigkeit erforderlichen Soda bewies, dafs bei der Reaktion eine namhafte Menge Salicylsäure regeneriert war. Danach darf man annehmen, dafs auf Oxysäuren Chlorkohlensäureäther eine ähnliche Wirkung ausübt, wie auf die anderen in dieser Abhandlung besprochenen Säuren.

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich, wie folgt, kurz zusammenfassen:

Chlorkohlensäureäthyläther giebt mit Salzen organischer einbasischer Säuren deren Äthylester, indem gleichzeitig freie Säure bezw. deren Anhydrid gebildet wird.

Es ist wahrscheinlich, dafs diese Reaktion derart verläuft, dafs intermediär eine Carboxäthylverbindung der allgemeinen Formel: $R'COO\,.\,COOC_2H_5$, worin R' einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest

bedeutet,[1] gebildet wird, und dafs dieser hypothetische Carbosäureester[2] sich dann weiter im Sinne der einen oder der anderen der folgenden Gleichungen zerlegt:

$$R'COO \cdot COOC_2H_5 = CO_2 + R'COOC_2H_5.$$
$$2(R'COO \cdot COOC_2H_5) = CO_2 + CO_3(C_2H_5)_2 + \begin{matrix} R'CO \\ R'CO \end{matrix} > O$$
$$2(R'COO \cdot COOC_2H_5) + H_2O = 2CO_2 + 2C_2H_6O + \begin{matrix} R'CO \\ R'CO \end{matrix} > O$$
$$R'COO \cdot COOC_2H_5 + H_2O = CO_2 + C_2H_6O + R'COOH.$$

Mit zweibasischen Säuren erzeugt Chlorkohlensäureäthyläther, soweit die Versuche einen Schlufs gestatten,[3] deren Monoäthylester oder freie Säure, indem, wie man annehmen kann, auch hier sich zunächst eine Verbindung von der allgemeinen Formel:

$$R'' < \begin{matrix} COO \cdot COOC_2H_5 \\ COO \cdot COOC_2H_5 \end{matrix}$$

(R″ einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest bedeutend) bildet, welche dann weiter in der aus der einen oder der anderen der nachstehenden Gleichungen sich ergebenden Weise zerlegt wird:

$$R'' < \begin{matrix} COO \cdot COOC_2H_5 \\ COO \cdot COOC_2H_5 \end{matrix} + H_2O = 2CO_2 + C_2H_6O + R'' < \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOH. \end{matrix}$$
$$R'' < \begin{matrix} COO \cdot COOC_2H_5 \\ COO \cdot COOC_2H_5 \end{matrix} + 2H_2O = 2CO_2 + 2C_2H_6 + R'' < \begin{matrix} COOH \\ COOH. \end{matrix}$$

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institute der Universität Marburg.

27. Über das Coffeïdin.

Von Ernst Schmidt und Max Wernecke.[4]

(Eingegangen den 1. VIII. 1890.)

Die Versuche, welche der eine von uns in den letzen Jahren in Gemeinschaft mit mehreren seiner Schüler über das Coffeïn und über

[1] Im einfachsten Falle, wenn sich's um das Produkt aus Ameisensäuresalz handelt, ein Atom Wasserstoff.

[2] Wenn man den Chlorkohlensäureäther als Chlorameisensäureäther betrachtet, so werden diese Carbosäureäther als Derivate der Ameisensäure aufzufassen sein, die Verbindung $(CH_3 \cdot CO)O \cdot COOC_2H_5$ z. B. als Oxacetylameisensäureäthyläther.

[3] Von den nicht als abgeschlossen anzusehenden Resultaten der Oxalsäureversuche wird hier Abstand genommen.

[4] Inaug.-Dissert. Marburg 1886.

das Theobromin[1] ausführte, um einen Einblick in die Konstitution dieser Basen zu gewinnen, liefsen es wünschenswert erscheinen, auch das Coffeïdin, eine Verbindung, die bei der Einwirkung von ätzenden Alkalien oder alkalischen Erden auf Coffeïn entsteht, in den Bereich dieser Untersuchungen zu ziehen. Strecker[2], welcher das Coffeïdin entdeckte, kochte zu dessen Darstellung Coffeïn längere Zeit mit Barytwasser und führte die Bildung dieser neuen Base auf folgende Gleichung zurück:

$$\underset{\text{Coffeïn}}{C_8H_{10}N_4O_2} + Ba(OH)_2 = BaCO_3 + \underset{\text{Coffeïdin.}}{C_7H_{12}N_4O}$$

An Stelle der Barytlösung schlug später O. Schultzen[3] die Anwendung von alkoholischer Kalilösung vor. Bei Anwendung beider Methoden ist die Ausbeute an Coffeïdin jedoch nur eine wenig befriedigende, da ein Teil letzterer Verbindung eine weitere Zerlegung in Kohlensäureanhydrid, CO_2, Ameisensäure, H_2CO_2, Ammoniak, NH_3, Methylamin, NCH_5 und Sarkosin, $C_3H_7NO_2$, im Sinne folgender Gleichung erleidet:

$$C_7H_{12}N_4O + 5H_2O = CO_2 + H_2CO_2 + NH_3 + 2NCH_5 + C_3H_7NO_2.$$

Die störende Bildung dieser weiteren Zersetzungsprodukte soll sich nach den Untersuchungen von Maly und Andreasch[4] durch besonderes Mafshalten in der Einwirkung der Alkalien und vornehmlich in der Temperatur vermeiden lassen. Hierbei machten jene Forscher die interessante Beobachtung, dafs das Coffeïdin nur ein sekundäres Zersetzungsprodukt des Coffeïns ist, indem letzteres durch Aufnahme von Wasser zunächst in eine neue Säure, die Coffeïdincarbonsäure, übergeht, welche sich erst beim Kochen mit Wasser in Kohlensäureanhydrid und Coffeïdin spaltet:

$$\underset{\text{Coffeïn}}{C_8H_{10}N_4O_2} + H_2O = \underset{\text{Coffeïdincarbonsäure}}{C_8H_{12}N_4O_3}$$

$$\underset{\text{Coffeïdincarbonsäure}}{C_8H_{12}N_4O_3} = CO_2 + \underset{\text{Coffeïdin.}}{C_7H_{12}N_4O}$$

Das zu den nachstehenden Versuchen verwendete Coffeïdinsulfat war fast ausschliefslich nach dem Strecker'schen Verfahren dargestellt

---

[1] Dieses Archiv 1883, 175 u. 656; Annalen d. Chemie 228, 141.
[2] Annalen d. Chemie 123, 160; 157, 1.
[3] Zeitschr. f. Chemie 1867, 616.
[4] Monatsh. f. Chemie 4, 369.

worden, da diese Untersuchungen zum gröfsten Teil zu einer Zeit (1882) zur Ausführung gelangten, zu welcher die von Maly und Andreasch (1884) beschriebene Bildungsweise des Coffeïdins aus Coffeïdincarbonsäure noch nicht bekannt war. Schon damals war es jedoch Herrn J. Biedermann[1], welcher sich auf Veranlassung des einen von uns mit der Darstellung und Untersuchung des Coffeïdins beschäftigte, gelungen, die Ausbeute an Coffeïdin durch gewisse Modifikationen des Strecker'schen Verfahrens sehr wesentlich zu erhöhen. Die bezüglichen Versuche, welche später (1884) besonders von dem einen von uns (Wernecke) wieder aufgenommen wurden, haben allmählich zu der nachstehenden Darstellungsmethode des Coffeïdins geführt, welche auf ziemlich einfache Weise befriedigende Ausbeuten an dieser Base liefert:

In einem geräumigen Erlenmeyer'schen Kolben schüttelt man 10,0 Coffeïn und 25,0 krystallisiertes Baryumhydroxyd mit 120 ccm Wasser an, verschliefst den Kolbenhals durch einen kleinen Trichter und erhitzt die Mischung zum Kochen. Sobald sich alles Coffeïn gelöst hat, pflegt die Masse lebhaft aufzuschäumen, so dafs man die Flamme auf kurze Zeit entfernen mufs, um ein Übersteigen des Kolbeninhalts zu vermeiden; gleichzeitig beginnt auch die Abscheidung von Baryumcarbonat. Unter öfterem Umschwenken erhält man die Masse noch eine halbe Stunde lang im ruhigen Kochen, verdünnt dann das Gemisch mit 100 bis 150 ccm heifsem Wasser, saugt die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Baryumcarbonat ab und wäscht letzteres wiederholt mit heifsem Wasser nach. Aus dem heifsen Filtrat läfst man hierauf das überschüssige Baryumhydroxyd auskrystallisieren, bezüglich fällt dasselbe durch überschüssige Schwefelsäure aus, filtriert und dampft hierauf das Filtrat auf dem Wasserbade zur dicken Syrupskonsistenz ein. Es hinterbleibt hierbei ein gelb- bis bräunlich-roter Syrup, den man nach dem Erkalten mit konzentrierter Schwefelsäure zusammenreibt. Hierbei erstarrt die ganze Masse zu einem rötlichen Krystallbrei, welchen man mit etwas Alkohol mischt und mit Hilfe der Saugpumpe von der Mutterlauge trennt; letztere befreit man im Wasserbade vom Alkohol, dampft sie wieder zum Syrup ein und versetzt denselben, falls er nach einigem Stehen nicht zu erstarren beginnt, nochmals mit etwas Schwefelsäure, wodurch sich noch eine zweite, mitunter auch eine dritte Krystallisation erzielen läfst.

---

[1] Inaug.-Dissert. Halle 1881.

Das erhaltene Coffeïdinsulfat wird nach dem Pressen zwischen Fliefspapier schliefslich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Die Ausbeute an Coffeïdinsulfat betrug meist 40 Proz. der theoretischen (Wernecke). Kleine Mengen von unverändertem Coffeïn lassen sich dem Coffeïdinsulfat leicht in der Weise entziehen, dafs man die Krystalle desselben zerreibt und mit erwärmtem Chloroform, worin das Coffeïn leicht löslich, das Coffeïdinsulfat dagegen unlöslich ist, extrahiert.

Die Einwirkung von Baryumhydroxyd auf Coffeïn vollzieht sich unmittelbar nicht im Sinne der von Strecker aufgestellten Gleichung:

$$\underset{\text{Coffeïn}}{C_8H_{10}N_4O_2} + Ba(OH)_2 = BaCO_3 + \underset{\text{Coffeïdin,}}{C_7H_{12}N_4O}$$

vielmehr wird auch hierbei das Coffeïn, entsprechend der Einwirkung von Kalilauge (Maly und Andreasch), zunächst unter Aufnahme von Wasser in Coffeïdincarbonsäure übergeführt, welche sich dann erst in dieser siedenden alkalischen Lösung unter Abspaltung von Kohlensäureanhydrid in Coffeïdin verwandelt.

Kocht man Coffeïn mit Baryumhydroxyd in dem angegebenen Verhältnis, so lassen sich nach 10 bis 15 Minuten bereits reichliche Mengen von Coffeïdincarbonsäure nachweisen; aufserdem enthält die Flüssigkeit in diesem Stadium neben viel unverändertem Coffeïn auch bereits Coffeïdin. Setzt man das Kochen eine halbe Stunde lang fort, so ist fast alles Coffeïn in Coffeïdincarbonsäure übergegangen, eine Säure, die sich in Gestalt ihres Baryumsalzes in Lösung befindet, während Ammoniak und Methylamin als weitere Zersetzungsprodukte derselben, bezüglich des daraus gebildeten Coffeïdins gasförmig entweichen.

Bei einigen Versuchen wurde die Quantität der gebildeten Coffeïdincarbonsäure annähernd bestimmt, indem die Lösung mit Essigsäure übersättigt, mit Kupferacetatlösung versetzt, das gebildete blaue coffeïdincarbonsaure Kupfer nach längerem Stehen gesammelt, ausgewaschen und nach dem Trocknen gewogen wurde. Im Mittel betrug die Ausbeute an coffeïdincarbonsaurem Kupfer etwa 70 Proz. Bei der Analyse ergab letzteres Salz einen Kupfergehalt von 12,91 Proz., während die Formel desselben 13,2 Proz. verlangt.

Das gewonnene Coffeïdinsulfat bildete weifse, nadelförmige Krystalle, welche sich leicht in Wasser, schwer dagegen in Alkohol auflösen. Besonders im unreinen Zustande bildet das Coffeïdinsulfat leicht übersättigte,

nur sehr langsam auskrystallisierende Lösungen. Aus verdünntem Alkohol resultiert das Coffeïdinsulfat bisweilen in farblosen, durchsichtigen, gut ausgebildeten prismatischen Krystallen. Herr Privatdozent Dr. Brauns in Marburg hatte die Güte derartige Krystalle zu messen; er berichtet darüber:

Krystallsystem: rhombisch.

$$\infty P\,(110),\ \infty P\breve{\infty}\,(010),\ P\breve{\infty}\,(011)$$

$$a : b : c = 0{,}68215 : 1 : 0{,}91553.$$

Vollkommen spaltbar nach oP. (001)

	Gemessen:	Berechnet:
$110 : 1\bar{1}0$	$= 111^0\,24'$	
$010 : 0\bar{1}0$	$= 95^0\,3'$	
$010 : 110$	$= 112^0\,23'$	$113^0\,22'$.

Ebene der optischen Axen a c; erste Mittellinie c. Zwillinge häufig, Zwillingsebene eine Fläche von $\infty P\,(110)$.

Die Analysen des Coffeïdinsulfats ergaben folgende Zahlen:

1. 0,3955 g lieferten 0,3505 g $BaSO_4$
2. 0,3510 g „ 0,3110 g $BaSO_4$
3. 0,2216 g „ 0,256 g CO_2 und 0,1110 g H_2O
4. 0,4379 g „ nach der Methode von Will-Varrentrapp 0,6374 g Pt.

	Gefunden:				Berechnet für
	1	2	3	4	$C_7H_{12}N_4O\,.\,H_2SO_4$
C	—	—	31,50	—	31,58
H	—	—	5,565	—	5,26
N	—	—	—	20,937	21,05
H_2SO_4	37,10	37,03	—	—	36,84.

Was die sonstigen Eigenschaften des Coffeïdinsulfats anbetrifft, so fanden wir die bezüglichen Angaben von J. Biedermann, Maly und Andreasch (l. c.) bestätigt. Erwähnenswert ist vielleicht die purpurrote Färbung, welche das Coffeïdinsulfat annimmt, wenn es bis zum Schmelzen erhitzt wird.

In seiner physiologischen Wirkung unterscheidet sich das Coffeïdinsulfat sehr wesentlich von dem Coffeïn. Während letzteres als ein kräftiges Diureticum wirkt, läfst ersteres, wie die Versuche, welche Herr Dr. W. von Schroeder in Straßburg mit den von uns dargestellten Präparaten ausführte, lehrten, keine diuretische Wirkung erkennen.

Freies Coffeïdin.

Das freie Coffeïdin war bisher nur als eine ölige Flüssigkeit bekannt. Diese Form, in welcher dasselbe auf Zusatz von festem Ätzkali zu einer konzentrierten wässerigen Lösung seines Sulfats oder durch Ausschütteln dieser Mischung mit Chloroform und freiwilliges Verdunstenlassen des Lösungsmittels resultiert, verdankt das Coffeïdin jedoch jedenfalls nur der Beimengung von geringen Verunreinigungen, welche es an der Krystallisation verhindern. Mischt man reines Coffeïdinsulfat mit überschüssigem Barythydrat und schüttelt alsdann die mit Wasser durchfeuchtete Masse wiederholt mit Chloroform aus, so verbleibt beim freiwilligen Verdunsten der hierdurch erzielten Lösung zwar zunächst auch nur ein öliges Liquidum zurück, welches jedoch alsbald zu einer festen, strahlig krystallinischen, neutral reagierenden Masse erstarrt. Das durch J. Biedermann seiner Zeit (l. c.) durch Kalihydrat aus dem Coffeïdinsulfat abgeschiedene Coffeïdin resultierte nur als ein rötliches, öliges Liquidum, welches, vermutlich infolge eines Gehaltes an Ammoniak und Methylamin, alkalisch reagierte.

Durch Umkrystallisieren aus Äther läfst sich das Coffeïdin in eine arblose, federbartartig gruppierte, gegen 94° schmelzende Krystallmasse überführen. Dieses freie Coffeïdin neigt jedoch sehr zur Zersetzung Als wir versuchten, dasselbe dadurch in lockeren Einzelkrystallen zu erhalten, dafs wir die Lösung des Coffeïdins in Chloroform mit Äther überschichteten und später das Gemisch, da Krystallbildung nicht in der gewünschten Weise eintrat, freiwillig verdunsten liefsen, vollzog sich eine vollständige Zersetzung des Coffeïdins, unter Bildung von Ammoniak, Methylamin und Cholestrophan. Eine ähnliche Zersetzung vollzieht sich auch, wenn das Coffeïdin einige Zeit aufbewahrt wird.

Dafs in der obigen Krystallmasse wirklich das freie Coffeïdin vorlag, ging daraus hervor, dafs dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure direkt wieder in das charakteristische Sulfat und mit Platinchloridchlorwasserstofflösung unmittelbar in Coffeïdinplatinchlorid, die beide analysiert wurden, überging. Eine Analyse des krystallisierten Coffeïdins selbst mufste unterbleiben, weil bei dem Trocknen desselben über Ätzkalk oder über Schwefelsäure bereits eine Zersetzung eintrat.

Das im vorstehenden beschriebene Verfahren der Darstellung von krystallisiertem Coffeïdin ist jedoch auch nicht frei von kleinen, sich

der Beobachtung entziehenden Zufälligkeiten. Wenigstens vermögen wir nur hierdurch die Beobachtung zu erklären, dafs ein und dasselbe Coffeïdinsulfat in dem einen Falle ohne weiteres krystallisiertes Coffeïdin, in dem anderen Falle nur ein dickflüssiges, direkt nicht erstarrendes Liquidum lieferte. Wurde jedoch dem freiwillig nicht krystallisierenden Coffeïdin eine kleine Menge des krystallisierten Präparates zugesetzt, so pflegte die ganze Masse desselben schon nach kurzer Zeit krystallinisch zu erstarren.

Versuche, das zur Zerlegung des Coffeïdinsulfats verwendete Barythydrat durch Basisch-Bleicarbonat zu ersetzen, lieferten kein befriedigendes Resultat. Als die Masse nach Beendigung der Kohlensäureentwickelung mit Chloroform ausgeschüttelt und letzteres freiwillig verdunstet wurde, verblieb zwar ein öliges, neutral reagierendes Liquidum, welches jedoch nicht zur Krystallisation zu bringen war.

Wie sich später herausstellte, scheint sich bei der Zersetzung des Coffeïdinsulfats mit Basisch-Bleicarbonat kein reines Coffeïdin, sondern ein Gemisch von Coffeïdin und Coffeïdincarbonat zu bilden. Wurde das durch Basisch-Bleicarbonat abgeschiedene Coffeïdin mit Jodalkylen behandelt, so resultierten, neben dem zu erwartenden eigentlichen Reaktionsprodukte, stets reichliche Mengen von Coffeïdinhydrojodid, wogegen letztere Verbindung nicht entstand, wenn Coffeïdin zur Anwendung gelangte, welches durch Ätznatron oder durch Barythydrat aus dem Coffeïdinsulfat abgeschieden war.

Coffeïdinhydrojodid.

Das Coffeïdinhydrojodid wurde erhalten durch Neutralisation von frisch bereitetem Coffeïdin mit farbloser, verdünnter Jodwasserstoffsäure und Umkrystallisieren des beim Eindampfen bei mäfsiger Wärme verbleibenden Verdunstungsrückstandes aus heifsem Alkohol oder aus heifsem Wasser. Die gleiche Verbindung resultierte, wie bereits erwähnt, bei der Einwirkung von Jodmethyl und von Jodäthyl auf Coffeïdin, welches durch Basisch-Bleicarbonat aus Coffeïdinsulfat abgeschieden war.

Das Coffeïdinhydrojodid bildet weifse, zu Drusen gruppierte, wasserfreie Nadeln, die leicht löslich in heifsem Wasser, etwas schwerer löslich in heifsem Alkohol, unlöslich in Chloroform sind. Beim freiwilligen Verdunstenlassen der wässerigen Lösung nehmen die Krystalle des Coffeïdinhydrojodids blättrige oder tafelförmige Gestalt an.

Herr Dr. E. Hoefinghoff, welcher die Krystalle des Coffeïdinhydrojodids einer krystallographischen Untersuchung[1] unterwarf, berichtet über die Form derselben folgendes:

Krystallsystem: triklin.

Axenverhältnifs: $\breve{a} : \breve{b} : \breve{c} = 0{,}88394 : 1 : 1{,}29735$.

Die beobachteten Formen sind:

$$a = (a : \infty b : \infty c) = \infty P\bar{\infty} = [100]$$
$$b = (\infty a : b : \infty c) = \infty P\breve{\infty} = [010]$$
$$c = (\infty a : \infty b : c) = \quad oP \quad = [001]$$
$$m = (a : b' : \infty c) = \infty\,'P = [1\bar{1}0]$$
$$d = (\infty a : b' : {}^1/_2 c) = {}^1/_2,P,\breve{\infty} = [0\bar{1}2]$$
$$p = (a' : b : c) = \quad ,P \quad = [\bar{1}11]$$

Die Krystalle des Coffeïdinhydrojodids sind glasglänzend; sie zeigen eine ausgezeichnete Spaltbarkeit nach $p = (\bar{1}11)$, sowie eine weniger deutliche nach $m = (1\bar{1}0)$. Unmittelbar nach ihrer Darstellung sind die Krystalle des Coffeïdinhydrojodids wasserhell, nach längerer Aufbewahrung nehmen dieselben jedoch eine schwach weingelbe Färbung an.

Bei der Analyse des Coffeïdinhydrojodids ergaben sich folgende Zahlen:

1. 0,2466 g lieferten 0,1938 g AgJ.
2. 0,4048 g „ 0,3198 g AgJ.
3. 0,2046 g, bei 100° getrocknet, lieferten 0,2103 g CO_2 und 0,0868 g H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_7H_{12}N_4O$, HJ:
C	—	—	28,03	28,3
H	—	—	4,71	4,39
J	42,50	42,70	—	42,9

Coffeïdinhydrochlorid.

Zur Darstellung des Coffeïdinhydrochlorids wurde das Coffeïdinhydrojodid in wässeriger Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber umgesetzt und das Filtrat alsdann der freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure überlassen. Nach längerem Stehen resultierten hierbei lange, dünne, etwas hygroskopische Nadeln, deren Zusammensetzung

[1] Zeitschr. f. die ges. Naturwissensch. 1889.

der von J. Biedermann (l. c.) auf andere Weise dargestellten Verbindung entsprach.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Coffeïdinhydrochlorids ergab folgende Zahlen:

1. 0,3027 g lieferten 0,2104 g AgCl.
2. 0,3354 g „ 0,2380 g AgCl.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_7H_{12}N_4O$, HCl:
Cl	17,18	17,29	17,35

Coffeïdinnitrat.

Das Coffeïdinnitrat ist direkt durch Neutralisation von Coffeïdin mit Salpetersäure nur schwierig darstellbar. Wir erhielten dasselbe zunächst aus den Filtraten, welche bei der Bestimmung des Jodgehaltes im Coffeïdinhydrojodid durch Fällung mit Silbernitrat resultierten. Aus diesen Flüssigkeiten wurde das Silbernitrat zunächst durch Schwefelwasserstoff und letzterer alsdann durch gelindes Erwärmen entfernt. Nach längerem Stehen über Schwefelsäure schieden sich aus dieser Flüssigkeit lange, weifse, stark hygroskopische Nadeln von Coffeïdinnitrat aus. Diese Krystalle müssen jedoch baldmöglichst von der Mutterlauge getrennt werden, da sie andernfalls bei der steigenden Konzentration derselben durch die vorhandene freie Salpetersäure zersetzt werden.

Glatter verläuft die Darstellung des Coffeïdinnitrats, wenn das Coffeïdinhydrojodid in wässeriger Lösung mit einer genau äquivalenten Menge Silbernitrat in Wechselwirkung tritt. Das über Schwefelsäure getrocknete Coffeïdinnitrat ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2395 g lieferten 0,3210 g CO_2 und 0,0370 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_7H_{12}N_4O$, HNO_3
C	36,55	36,36
H	6,35	5,63

Coffeïdinplatinchlorid.

Das Coffeïdinplatinchlorid ist bereits von J. Biedermann dargestellt und untersucht worden. Nach den Angaben dieses Autors

krystallisiert dasselbe, je nach den Versuchsbedingungen, mit 2 und mit 4 Molekülen Krystallwasser, entsprechend den Formeln:

$$(C_7H_{12}N_4O, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O \text{ und}$$
$$(C_7H_{12}N_4O, HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O.$$

Wir erhielten dieses Doppelsalz nur in letzterer Form, als wir eine konzentrierte wässerige Lösung des Coffeïdinhydrochlorids mit Platinchlorid und einigen Tropfen Salzsäure versetzten und diese Mischung über Schwefelsäure der Krystallisation überliefsen. Es resultierten hierbei rotgelbe, spiefsige Krystalle, welche teils in Einzelindividuen, teils zu Büscheln gruppiert zur Abscheidung gelangten.

Dampft man obige Lösung ein, so tritt meist eine Zersetzung unter Abscheidung von Platin und Bildung von Ammonium- und Methylammoniumplatinchlorid ein. Auch bei dem Einengen über Schwefelsäure fand schliefslich Zersetzung statt; es resultierte aus den letzten Mutterlaugen ein Platindoppelsalz, welches, nach dem Platingehalte desselben zu urteilen, Sarkosinplatinchlorid war. Allerdings entsprach der Wassergehalt desselben nicht der Formel $(C_3H_7NO_2, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, sondern der Formel $(C_3H_7NO_2, HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$.

Gefunden:		Berechnet für $(C_3H_7NO_2, HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$
Pt	32,94	33,10
H_2O	10,58	10,91

Die Analysen des Coffeïdinplatinchlorids ergaben:

0,2772 verloren beim Trocknen bei 100° C.
0,0245 H_2O = 8,80 Proz.
0,2698 verloren 0,0230 H_2O = 8,52 Proz.

Die erhaltenen Trockenrückstände von
0,2527 gaben beim Glühen 0,0670 Pt = 26,51 Proz.
0,2468 „ „ „ 0,0647 Pt = 26,21 Proz.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$[C_7H_{12}N_4O \cdot HCl]_2PtCl_4 + 4H_2O$
H_2O	8,80	8,52	8,65
			auf wasserfreies Salz
Pt	26,51	26,21	26,37 Proz.

Über die Krystallform des Coffeïdinplatinchlorids berichtet Herr Dr. E. Höfinghoff (l. c.) folgendes:

Krystallsystem: triklin.

Axenverhältnis: $\breve{a} : \bar{b} : \dot{c} = 0{,}8100 : 1 : 0{,}6214$.

Die beobachteten Formen sind:

(Zwilling)

$a = (a : \infty b : \infty c) = \infty P\bar{\infty} = [100]$

$b = (\infty a : b : \infty c) = \infty P\breve{\infty} = [010]$

$c = (\infty a : \infty b : c) = oP = [001]$

$m = (a : b : \infty c) = \infty P' = [110]$

$n = (a : b' : \infty c) = \infty 'P = [1\bar{1}0]$

$x = (\infty a : b' : c) = 'P\breve{\infty} = [0\bar{1}1]$

$z = (\infty a : b : c) = P'\breve{\infty} = [011]$

Die zur Untersuchung vorliegenden Krystalle bildeten dünne, schmale Tafeln von 1 bis 2 mm Länge. Aus den krystallographischen und optischen Untersuchungen ergab sich, dafs die Krystalle, wie bereits erwähnt, dem triklinen Krystallsystem angehören. Jedoch wurde nur ein einziges, mikroskopisch kleines Kryställchen, welches nähere Messungen nicht zuliefs, als einfacher Krystall erkannt. Alle übrigen erwiesen sich als Zwillinge.

Verhalten des Coffeïdinsulfats gegen Goldchlorid.

Durch die Untersuchungen von J. Biedermann ist bereits der Nachweis geliefert worden, dafs das Verhalten des Coffeïdinsulfats gegen Goldchlorid ein wesentlich anderes ist, als gegen Platinchlorid. Während durch letztere Verbindung, wie vorstehend erörtert ist, ein gut charakterisiertes Doppelsalz gebildet wird, wird durch erstere eine Zersetzung des Coffeïdins, unter Abscheidung von metallischem Golde, herbeigeführt. Wir wollen die bezüglichen Angaben Biedermann's nur insoweit ergänzen, als wir die Aufmerksamkeit auf ein weiteres, hierbei entstehendes Zersetzungsprodukt des Coffeïdins lenken.

Versetzt man die konzentrierte wässerige Lösung des Coffeïdinsulfats mit Goldchloridlösung, so färbt sich die Mischung zunächt rotgelb, alsbald tritt jedoch, unter Abscheidung von metallischem Golde, eine Zersetzung ein. Wird alsdann das Filtrat durch Eindampfen und Ausziehen mit Alkohol von dem gebildeten Methylaminhydrochlorid befreit, hierauf mit Bleicarbonat neutralisiert und zur Trockne verdunstet, so läfst sich durch Extraktion mit absolutem Alkohol ein krystallisier-

barer Körper gewinnen. Letzterer scheidet sich aus der genügend konzentrierten und dann mit Äther überschichteten Lösung in weifsen, säulenförmigen, bei 161 bis 162° schmelzenden, krystallwasserfreien Krystallen aus. Die geringe Menge, in der wir diesen Körper nur gewannen, hat bisher eine eingehendere Untersuchung desselben verhindert. Die Elementaranalyse ergab:

C	35,427	Proz.
H	6,386	„
N	26,009	„

Verhalten des Coffeïdinsulfats gegen Salpetersäure.

Wird das Coffeïdinsulfat mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 gelinde erwärmt, so macht sich die eintretende Zersetzung alsbald durch eine gelbrote Färbung der Lösung und durch eine lebhafte Entwickelung von Kohlensäureanhydrid bemerkbar. Schüttelt man nach Beendigung der Gasentwickelung das Reaktionsprodukt wiederholt mit Äther aus, so verbleibt nach dessen Verdunstung eine strahlig-krystallinische Masse, welche durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser leicht in wohlausgebildete, glänzende Krystallblättchen übergeführt werden kann. Durch den Schmelzpunkt 146 bis 147° C., das Eintreten der Parabansäurereaktion (Bildung von Oxalsäure beim Kochen mit Natriumcarbonatlösung) und durch die Zusammensetzung kennzeichnete sich der fragliche Körper als Cholestrophan.

Die Analyse desselben lieferte folgende Zahlen:

0,16465 g ergaben 0,255 g CO_2 und 0,07 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_5H_6N_2O_3$:
C	42,23	42,25
H	4,71	4,23

Das durch Ausschütteln mit Äther von Cholestrophan befreite Reaktionsprodukt enthält als weitere Zersetzungsprodukte des Coffeïdins noch Ammonium- und Methylammoniumnitrat. Zur Trennung dieser beiden Verbindungen wurde die betreffende Flüssigkeit, nach genügender Verdünnung, mit Platinchlorid versetzt und die Mischung alsdann langsam verdunstet. Das Ammoniumplatinchlorid schied sich hierbei

zunächst in wohlausgebildeten Octaëdern aus, während aus der Mutterlauge ein Gemisch von Ammonium- und Methylammoniumplatinchlorid und schliefslich reines Methylammoniumplatinchlorid in den charakteristischen Formen des hexagonalen Systems auskrystallisierte.

0,3369 g Platinsalz ergab 0,1460 g = 43,31 Proz. Pt., die Formel $(NH_4)_2PtCl_6$ verlangt 43,92 Proz. Pt.
0,3206 g Platinsalz ergab 0,1334 g = 41,60 Proz. Pt., die Formel $(NCH_6)_2PtCl_6$ verlangt 41,43 Proz. Pt.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Coffeïdin, bei der unter obigen Bedingungen Kohlensäureanhydrid: CO_2, Ammoniak: NH_3, Methylamin: NCH_5, und Cholestrophan: $C_5H_6N_2O_3$, gebildet wird, dürfte wohl durch folgende Gleichung zum Ausdruck gelangen:

$$C_7H_{12}N_4O + H_2O + O_3 = CO_2 + NH_3 + NCH_5 + C_5H_6N_2O_3.$$

Erhitzt man das Coffeïdinsulfat mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 längere Zeit im Wasserbade oder kocht man das Gemisch, so enthält das Reaktionsprodukt nur Methylammoniumnitrat und Cholestrophan, dagegen kein Ammoniumnitrat. Das von Cholestrophan befreite Reaktionsprodukt liefert daher nach Zusatz von Platinchlorid nur Krystalle von Methylammoniumplatinchlorid:

0,4271 g Platindoppelsalz der ersten Krystallisation enthielt 0,1775 g Pt = 41,55 Proz.: das Methylammoniumplatinchlorid: $(NCH_6)_2PtCl_6$ enthält 41,43 Proz. Pt.
0,2142 g Platindoppelsalz der zweiten Krystallisation enthielt 0,0729 g Pt = 41,49 Proz. Pt.

Wenn unter letzteren Bedingungen kein Ammoniak unter den Zersetzungsprodukten des Coffeïdins auftritt, so findet dies, ebenso wie bei den analogen Versuchen mit Coffeïn und mit Theobromin (E. Schmidt und H. Prefsler, Annalen d. Chemie 217), eine Erklärung in dem Umstande, dafs hierbei das primär gebildete Ammoniak durch die Einwirkung der starken Salpetersäure zerstört wird, wie durch die Versuche von Maly und Andreasch konstatiert wurde (Monatsh. f. Chemie IV, 387).

Eine Bildung von Ammalinsäure, welche vorübergehend bei der Einwirkung starker Salpetersäure auf Coffeïn zu konstatieren ist, haben unter analogen Verhältnissen wir beim Coffeïdin nicht beobachten können.

Verhalten des Coffeïdinsulfats gegen Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

Die Einwirkung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure auf Coffeïdinsulfat ist bereits von Maly und Andreasch[1] studiert und im Sinne nachstehender Gleichung interpretiert worden:

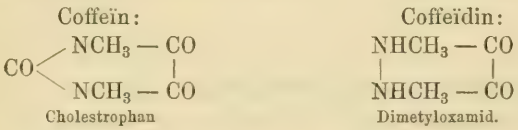
$$\underset{\text{Coffeïdin}}{C_7H_{12}N_4O} + 2H_2O + O_3 = \underset{\text{Dimethyloxamid.}}{C_4H_8N_2O_2} + 2CO_2 + NH_3 + NCH_5$$

Da nach Ansicht jener Forscher von Cholestrophan, dem Chromsäureoxydationsprodukt des Coffeïns:

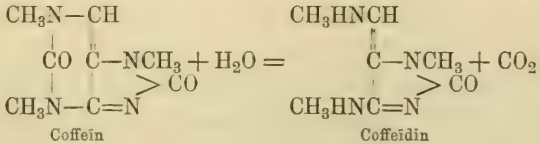
$$\underset{\text{Coffeïn}}{C_8H_{10}N_4O_2} + 2H_2O + O_3 = \underset{\text{Cholestrophan}}{C_5H_6N_2O_3} + 2CO_2 + NH_3 + NCH_5$$

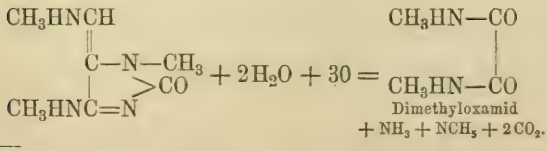
keine Spur entsteht, so glauben dieselben hierdurch das Kohlenstoffatom erkannt zu haben, welches beim Übergang von Coffeïn in Coffeïdin in Gestalt von CO_2 austritt, welches somit nur im Coffeïn, dagegen nicht mehr im Coffeïdin enthalten ist.

Nach Maly und Andreasch giebt



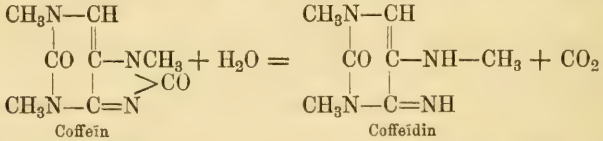
Maly und Andreasch schlossen aus der beobachteten Bildung von Dimethyloxamid, dafs das Kohlenstoffatom, welches bei der Bildung des Coffeïdins aus dem Coffeïn als Kohlensäureanhydrid austritt, das dem Alloxanrest angehörende sein müsse, weil nur die Konstitutionsformel, welche auf Grund dieser Annahme für das Coffeïdin aufgestellt ist, eine leichte und einfache Erklärung für die Bildung dieses Körpers ermöglicht.

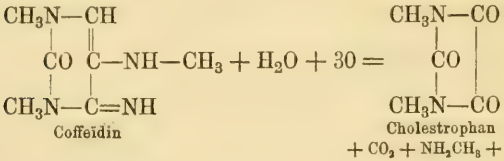




[1] Monatsh. f. Chemie 4, 381.

Wie indessen die nachstehenden Versuche zeigen, ist das Dimethyloxamid, welches nur unter ganz bestimmten Bedingungen aus dem Coffeïdin entsteht, nicht das primäre Oxydationsprodukt, sondern anscheinend nur als ein sekundäres Zersetzungsprodukt aufzufassen; bei allen anderen Oxydationsversuchen des Coffeïdins haben wir stets Cholestrophan in reichlicher Menge erhalten. Dies deutet aber, wenn man von einer molekularen Umlagerung absieht, darauf hin, dafs gerade der Alloxanrest noch intakt in dem Coffeïdinmolekül enthalten ist, wie dies durch folgende Formeln veranschaulicht wird:





Bei der Oxydation des Coffeïdinsulfats, welche der eine von uns (S.) vor dem Bekanntwerden der bezüglichen Versuche von Maly und Andreasch mittels Kaliumdichromat und Schwefelsäure ausführte[1], war die Bildung reichlicher Mengen von Cholestrophan beobachtet worden. Es schien uns daher angezeigt, nach Publikation der abweichenden Resultate, welche Maly und Andreasch hierbei erzielten, diese Versuche zu wiederholen. Es hat sich hierbei herausgestellt, dafs die Differenz in den beiderseitigen Beobachtungen nur auf die Verschiedenheit in den Bedingungen zurückzuführen ist, welche bei der Anstellung dieses Oxydationsversuches obwalteten.

Führt man diese Oxydation des Coffeïdinsulfats nach den Angaben von Maly und Andreasch[2] aus, erhitzt also ein Gemisch aus 5,0 Coffeïdinsulfat und 5,6 Kaliumdichromat mit genau 6,0 Schwefelsäure und etwas Wasser längere Zeit im Wasserbade und schüttelt dann das Reaktionsprodukt mit Äther aus, so erhält man nach dem Verdunsten desselben reichliche Mengen von Dimethyloxamid. Bei zwei Versuchen,

---

[1] Sitzungsber. d. Naturforsch.-Ges. z. Halle v. 8. März 1884.

[2] Monatsh. d. Chemie 4, 369.

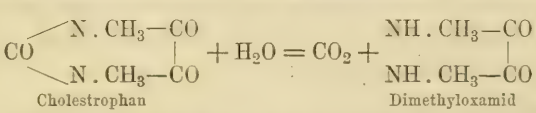
welche wir in dieser Richtung anstellten, erhielten wir dasselbe nach dem Umkrystallisieren aus Wasser in feinen Nädelchen, welche die Parabansäurereaktion nicht gaben und deren Schmelzpunkt mit dem des Dimethyloxamids zusammenfiel.

I. 200°. II. 201° bis 202°.

Nach Beendigung der Reaktion konnte in dem Gemisch keine freie Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Bei einem dritten Versuche unterbrachen wir das Erwärmen, als die Flüssigkeit eben eine rein grüne Farbe angenommen hatte. Durch Ausschütteln mit Äther erhielten wir hierbei zwar ebenfalls noch Dimethyloxamid (Schmelzpunkt 199°), daneben aber auch geringe Mengen von Cholestrophan (146° bis 147° Schmelzpunkt). Freie Schwefelsäure war auch unter letzteren Versuchsbedingungen nicht nachzuweisen.

Diese Beobachtung führte zu der Vermutung, dafs das unter obigen Bedingungen gebildete Dimethyloxamid nur ein weiteres Spaltungsprodukt von primär gebildetem Cholestrophan sei. Es lag diese Vermutung um so mehr nahe, als durch die Versuche von Maly und Hinteregger[1] der direkte Nachweis geliefert ist, dafs das Cholestrophan leicht in Dimethyloxamid und Kohlensäure gespalten wird:



Schon eine Digestion mit Baryumcarbonat in der Wärme ist nach den Versuchen genannter Forscher ausreichend, um die Spaltung des Cholestrophans im Sinne obiger Gleichung zu realisieren.

Berechnet man die Menge Schwefelsäure, welche unter Zugrundelegung der Gleichungen:

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = [Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4] + 3O + 4H_2O$$
$$C_7H_{12}N_4O + 2H_2O + 3O = C_4H_8N_2O_2 + 2CO_2 + NH_3 + N.CH_3.$$

erforderlich ist, um die Oxydation von 5 g Coffeïdinsulfat zu vollenden und die dabei gebildeten Basen zu binden, so findet man, dafs die von Maly und Andreasch vorgeschriebene Menge von 6 g unzulänglich ist. Es vollzieht sich somit unter jenen Versuchsbedingungen der

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 14, 895.

Oxydationsprozefs in neutraler Lösung, jedenfalls unter Verhältnissen, unter denen ein Übergang von primär gebildetem Cholestrophan in Dimethyloxamid wohl denkbar ist.

Waren diese Erwägungen richtig, so mufste eine Vermehrung der Schwefelsäuremenge eine wesentliche Änderung der Natur des gebildeten Oxydationsproduktes herbeiführen.

Der Versuch hat dies in der That bestätigt.

5 g reinen, nach Angabe von Maly und Andreasch dargestellten Coffeïdinsulfates wurden zu diesem Behufe mit 5,6 g Kaliumdichromat, 12 g reiner konzentrierter Schwefelsäure und einer genügenden Menge Wasser im Wasserbade bis zur vollständigen Ergrünung erwärmt und die erkaltete Mischung hierauf häufig mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers und Umkrystallisieren des Rückstandes aus heifsem Wasser resultierten die charakteristischen, glänzenden Cholestrophankrystalle in reichlicher Menge. Der gleiche Versuch wurde noch zweimal mit Coffeïdinsulfat, welches mit Hilfe des Barytverfahrens gewonnen war, mit dem gleichen Resultat wiederholt. Dimethyloxamid konnte unter den gebildeten Oxydationsprodukten nicht nachgewiesen werden.

Die Identität der gebildeten Krystalle mit Cholestrophan ergab sich durch die Form, die Parabansäurereaktion, den Schmelzpunkt, welcher bei den einzelnen Versuchen bei 145 bis 146°, 147° und 146° gefunden wurde, sowie durch die Analyse:

0,1667 g Substanz lieferten 0,2570 g CO_2 und 0,0684 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_5H_6N_2O_3$:
C.	42,04	42,25
H.	4,56	4,23.

Dafs bei der Oxydation des Coffeïdinsulfats mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure auch Ammoniak und Methylamin gebildet werden, ist bereits von Maly und Andreasch (l. c.), sowie von dem einen von uns (S., l. c.) festgestellt worden.

Auch bei dem Coffeïn scheint die Natur der Oxydationsprodukte, welche durch Einwirkung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure gebildet werden, von den Versuchsbedingungen abhängig zu sein. Während nach den Versuchen von Maly und Hinteregger (l. c.) bei 6 und mehrstündigem Kochen von Coffeïn mit einem Oxydationsgemisch von

Kaliumdichromat und Schwefelsäure nur Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin und Cholestrophan entstehen, beobachtete der eine von uns (S.), dafs unter Anwendung eines Oxydationsgemisches, wie es Maly und Andreasch (l. c.) für die Oxydation des Coffeïdinsulfates empfehlen, auch ein Körper gebildet wird, der in seinem Verhalten mit Dimethylalloxan übereinstimmt. Wurde im letzteren Falle das Gemisch nach 1- bis 2stündigem Erhitzen im Wasserbade mit Äther ausgeschüttelt, so verblieb beim Verdunsten dieses Lösungsmittels Cholestrophan, welches in eine klebrige Masse eingebettet war, die beim Stehen an der Luft eine intensiv karminrote Färbung annahm, die Haut rot färbte und mit Eisenoxydulsulfat und wenig Ammoniak eine indigblaue Färbung lieferte.

Oxydation des Coffeïdinsulfats mit Brom.

Das Coffeïdinsulfat wurde zu diesem Zwecke in wenig Wasser gelöst und die Lösung alsdann tropfenweise mit Brom bis zur Gelbfärbung versetzt. Hierbei scheidet sich zunächst ein brauner, schmieriger Körper, vermutlich ein Additionsprodukt, ab, welcher indessen beim Erwärmen auf dem Wasserbade langsam wieder verschwindet. Zur Abscheidung des gebildeten Cholestrophans wurde die Flüssigkeit, welche eine schwach gelbliche Farbe hatte, wiederholt mit Äther ausgeschüttelt letzterer verdunstet und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert.

Die erhaltenen glänzenden Krystallblättchen stimmten sowohl in ihrem charakteristischen Äusseren, wie in dem Schmelzpunkt (148°) mit Cholestrophan überein; nach dem Erwärmen mit Natriumcarbonat gaben dieselben eine starke Oxalsäurereaktion.

Zum Nachweis des gebildeten Ammonium- und Methylaminbromids wurde die vom Cholestrophan befreite Flüssigkeit mit Ätzkali im Überschufs versetzt und der Destillation unterworfen; die übergehenden Dämpfe wurden in Salzsäure eingeleitet.

Das Destillat lieferte nach dem Zusatz von Platinchlorid beim langsamen Verdunsten zunächst octaëdrische Krystalle von Platinsalmiak, dann krystallisierte ein Gemisch von Ammonium- und Methylaminplatinchlorid und schliefslich reines Methylaminplatinchlorid in hexagonalen Blättchen aus.

Beide Verbindungen waren durch ihre Krystallform hinlänglich gekennzeichnet, so dafs von der Analyse derselben Abstand genommen werden konnte.

Oxydation des Coffeïdinsulfats mit Salzsäure und Kaliumchlorat.

Die Oxydation mittels Salzsäure und Kaliumchlorat bot insofern besonderes Interesse, als es E. Fischer[1] bei Anwendung des gleichen Oxydationsmittels gelungen war, das Coffeïn glatt in Dimethylalloxan und Monomethylharnstoff zu spalten.

$$\underset{\text{Coffeïn}}{C_8H_{10}N_4O_2} + H_2O + 2O = \underset{\text{Dimethylalloxan}}{C_6H_6N_2O_4} + \underset{\text{Monomethylharnstoff.}}{C_2H_6N_2O}$$

Es schien daher die Frage, welches Kohlenstoffatom bei Übergang des Coffeïns in Coffeïdin als Kohlensäureanhydrid austritt, sich durch die Oxydation mit Chlor sicher entscheiden zu lassen, weil ein Spaltungsprodukt das andere ausschliefst. Bildete sich hierbei Cholestrophan, so war auch mit hoher Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dafs dieser (Alloxan-) Rest im Coffeïdinmolekül intakt erhalten war, während derselbe zerstört sein mufste, wenn andererseits die Isolierung des Methylharnstoffs gelang, also dieser (Harnstoff-) Rest sich im Coffeïdin unversehrt vorfindet.[2]

Wie der Versuch gezeigt hat, entsteht hierbei Cholestrophan in reichlicher Menge, daneben als weitere Zersetzungsprodukte Ammoniak und Methylamin, als die Reste des Methylharnstoffs, welcher anscheinend durch Austritt der Carbonylgruppe bei der Bildung des Coffeïdins zerstört wird.

Die Ausführung des Versuches geschah in folgender Weise:

5,0 Coffeïdinsulfat wurden mit 5 ccm Wasser angerieben, mit einer Lösung von 3,0 Baryumhydroxyd in wenig Wasser vermischt und dann tropfenweise noch soviel Barytwasser zugesetzt, dafs die Flüssigkeit neutral reagierte. Nach weiterem Zusatz von 5,0 Salzsäure (vom spez. Gewicht 1,19) wurde die Mischung auf etwa 50° erwärmt und in kleinen Portionen 2,0 Kaliumchlorat eingetragen. Diese Operation nahm etwas über eine Stunde in Anspruch. Nachdem dann das überschüssige Chlor durch einen lebhaften Kohlensäurestrom ausgetrieben war, wurde die Flüssigkeit mit Äther wiederholt ausgeschüttelt und der beim Verdunsten desselben verbleibende Rückstand aus Wasser umkrystallisiert.

Die erhaltenen Krystalle dokumentierten sich sowohl durch ihre charakteristische Form, wie durch ihren Schmelzpunkt (147°, bei einem

[1] Annalen d. Chemie u. Pharm. 215, 257.

[2] Eine Zusammenstellung der bezüglichen Konstitutionsformeln folgt, soweit eine solche möglich ist, am Schlufs dieser Arbeit.

späteren Versuche 145 bis 146[9]) und durch das Eintreten der Parabansäurereaktion als Cholestrophan.

Das durch Ausschütteln mit Äther vom Cholestrophan befreite Reaktionsprodukt wurde alsdann mit kohlensaurem Blei neutralisiert, filtriert und das Filtrat im luftverdünnten Raum eingedampft. Es hinterblieb ein krystallinisch erstarrender Rückstand, welcher aus Ammonium- und Methylaminchlorid bestand; letztere wurden durch Platinchlorid in die Platindoppelsalze übergeführt und durch fraktionierte Krystallisation getrennt.

0,2513 des in Octaëdern krystallisierten Platinsalmiaks hinterliefsen beim Glühen 0,1101 Pt = 43,78 Proz. gegen berechnete 43,93 Proz.

0,1437 des in sechsseitigen Blättchen krystallisierten Methylaminplatinchlorids gaben 0,0597 Pt = 41,54 Proz., während die Formel 41,32 Proz. verlangt.

Zur Untersuchung auf etwa gebildeten Harnstoff wurde bei einem zweiten Versuch jener Rückstand, der beim Verdampfen im luftverdünnten Raum blieb, vor dem Zusatz von Platinchlorid mit starkem Alkohol ausgezogen, die Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft und unter Abkühlung mit kalter ausgekochter Salpetersäure versetzt. Selbst nach längerem Stehen hatten sich jedoch keine Krystalle von Harnstoffnitrat gebildet.

Verhalten des Coffeïdinsulfats gegen Barythydrat.

Schon durch die Untersuchungen von O. Schultzen (l. c.) und von Strecker und Rosengarten (l. c.) ist der Nachweis geliefert worden, dafs das Coffeïdin durch längere Einwirkung von Barythydrat in Kohlensäureanhydrid: CO_2, Ameisensäure: H_2CO_2, Ammoniak: NH_3, Methylamin: NCH_5 und Sarkosin: $C_3H_7NO_2$, im Sinne nachstehender Gleichung gespalten wird:

$$C_7H_{12}N_4O + 5H_2O = CO_2 + H_2CO_2 + NH_3 + 2NCH_5 + C_3H_7NO_2.$$

Der Beginn dieser Zersetzung macht sich durch Entwickelung von Ammoniak und Methylamin bereits bemerkbar, ehe die Mischung von Coffeïdin und konzentrierter Barythydratlösung zum lebhaften Sieden gelangt. Obschon der qualitative Verlauf dieser Zersetzung bereits zur

Genüge durch die erwähnten Untersuchungen klar gelegt ist, schien es doch von Interesse zu sein, auch den quantitativen Verlauf derselben zu verfolgen, um hierdurch einen Rückschlufs zu ermöglichen auf die Verbindungsform, in der die vier Stickstoffatome in dem Coffeïdin enthalten sind. Zu diesem Zwecke wurde 1 g des bei 100° C. getrockneten Coffeïdinsulfats mit einer wässerigen Lösung von Barythydrat so lange gekocht, bis eine Entwickelung von Ammoniak und Methylamin nicht mehr stattfand. Die entweichenden Basen wurden behufs ihrer Fixierung in Salzsäure aufgefangen, um nach Beendigung der Zersetzung als Platindoppelsalze zur Wägung gebracht zu werden:

1. 1 g Coffeïdinsulfat lieferte unter obigen Bedingungen 2,50 g Platindoppelsalz.
2. 1 g Coffeïdinsulfat ergab bei einem zweiten Versuche 2,56 g Platindoppelsalz.

0,4832 g obiger Platindoppelsalze enthielten nach sorgfältigem Mischen 0,2050 g Pt = 42,42 Proz.

Unter der Annahme, dafs das Coffeïdin im Sinne obiger Gleichung gespalten wird, müfste 1 g Coffeïdinsulfat 2,61 g eines Platindoppelsalzes liefern, in welchem auf je 1 Mol. Ammoniumplatinchlorid 2 Mol. Methylammoniumplatinchlorid vorhanden wären. Ein derartiges Gemenge von Platindoppelsalzen würde einen Gehalt von 42,2 Proz. Platin besitzen.

Um das Mengenverhältnis zwischen Ammoniumplatinchlorid und Methylammoniumplatinchlorid in obigen Platindoppelsalzen durch direkte Wägung zu präzisieren, wurde der Rest derselben (3 g) in viel heifsem Wasser gelöst und aus dieser Lösung durch succesives Eindampfen und Auskrystallisierenlassen die Menge des vorhandenen Platinsalmiaks nach Möglichkeit quantitativ abgeschieden. 3 g obiger Platindoppelsalze lieferten auf diese Weise 0,921 g Platinsalmiak, dessen Reinheit sich durch die Form und durch die Zusammensetzung dokumentierte (gefunden 43,96 Proz. Pt, berechnet für $(NH_4)_2PtCl_6$ 43,92 Proz.).

Nach den ermittelten Daten dürfte wohl anzunehmen sein, dafs der Zersetzungsprozefs des Coffeïdins unter dem Einflusse des Barythydrats thatsächlich im Sinne obiger Gleichung verläuft. Hierdurch wird alsdann weiter der Beweis geliefert, dafs auch in dem Coffeïdin, ebenso wie in dem Coffeïn, von den vorhandenen vier Atomen Stickstoff nur eins in Form eines Ammoniakrestes, die übrigen drei dagegen in Form von Methylaminresten vorhanden sind.

Verhalten des Coffeïdinsulfats gegen Salzsäure.

Durch frühere Versuche hat der eine von uns (S.) den Nachweis geführt, dafs das Coffeïn durch rauchende Salzsäure gegen 250° C. in Kohlensäureanhydrid: CO_2, Ameisensäure: H_2CO_2, Ammoniak: NH_3, Methylamin: NCH_5, und Sarkosin: $C_3H_7NO_2$, im Sinne nachstehender Gleichung zerlegt wird:

$$C_8H_{10}N_4O_2 + 6H_2O = 2CO_2 + H_2CO_2 + NH_3 + 2NCH_5 + C_3H_7NO_2.$$

Auch das Coffeïdin erleidet qualitativ die gleiche Zersetzung, nur findet letztere bei wesentlich niedrigerer Temperatur statt, als dies bei dem Coffeïn der Fall ist. Schon durch mehrstündiges Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 100° C. wird das Coffeïdinsulfat zum überwiegend gröfsten Teile zersetzt. Das Reaktionsprodukt lieferte daher nach Übersättigung mit Magnesiamilch nahezu die Menge an Ammoniumplatinchlorid und Methylammoniumplatinchlorid, welche bei einer vollständigen Spaltung des Coffeïdinsulfats zu erwarten gewesen wäre:

1. 1 g Coffeïdinsulfat lieferte unter obigen Bedingungen 2,1 g Platindoppelsalz, während der Berechnung nach (vgl. unten) 2,61 g zu erwarten waren.

2. 0,7 g Coffeïdinsulfat ergaben 1,35 g Platindoppelsalz; berechnet 1,82 g.

0,6325 g des ersteren Platindoppelsalzes enthielten 0,2682 g Pt = 42,40 Proz. Pt.

0,5596 g des zweiten Platindoppelsalzes enthielten 0,2376 g Pt = 42,46 Proz. Pt.

Eine vollständige Zerlegung erleidet das Coffeïdinsulfat durch rauchende Salzsäure, wenn es damit 6 Stunden lang auf 150 bis 160° C. erhitzt wird. Beim Öffnen des betreffenden Rohres entweicht Kohlensäureanhydrid unter ziemlich starkem Druck. Nach Übersättigung mit Barytwasser lieferte das aus 1 g Coffeïdinsulfat erzielte Reaktionsprodukt alsdann so viel Ammoniak und Methylamin, dafs die Menge des daraus dargestellten Platindoppelsalzes 2,48 g betrug. Bei einem zweiten Versuche lieferte 1 g Coffeïdinsulfat 2,52 g Platindoppelsalz.

0,4994 g dieser Platindoppelsalze enthielten 0,2124 g Pt = 42,53 Proz. Pt.

Wies schon der Platingehalt der Doppelsalze, welche aus dem Reaktionsprodukte der Salzsäure und des Coffeïdinsulfats erhalten wurden,

darauf hin, dafs in demselben ein Gemenge von Ammoniumplatinchlorid und Methylammoniumplatinchlorid im Molekularverhältnis von 1 : 2 vorlag, so fand diese Annahme eine weitere Bestätigung bei dem Umkrystallisieren dieser Doppelsalze. Durch wiederholtes Auflösen, langsames Auskrystallisierenlassen und vorsichtiges Eindampfen gelang es, aus 4 g obiger Platindoppelsalze 1,21 g eines Doppelsalzes abzuscheiden, welches sich durch die Form und durch den Gehalt an Platin als reines Ammoniumplatinchlorid charakterisierte:

0,5528 g enthielten 0,243 g = 44,0 Proz. Pt; die Formel $(NH_4)_2PtCl_6$ verlangt 43,92 Proz. Pt.

Aus den Mutterlaugen des Ammoniumplatinchlorids konnte leicht Methylammoniumplatinchlorid in den charakteristischen Formen abgeschieden werden:

0,2475 g enthielten 0,1026 g = 41,45 Proz. Pt; die Formel $(NCH_6)_2PtCl_6$ verlangt 41,43 Proz. Pt.

In dem von Ammoniak und Methylamin befreiten Reaktionsprodukte konnten als weitere Spaltungsprodukte des Coffeïdins noch Ameisensäure und Sarkosin nachgewiesen werden. Zur Kennzeichnung des Sarkosins wurde die betreffende Flüssigkeit durch verdünnte Schwefelsäure von Baryum befreit, das Filtrat davon auf ein kleines Volum eingedampft und das restierende Liquidum schliefslich nach Zusatz von Platinchlorid der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach längerem Stehen schieden sich hierbei wohl ausgebildete, tafelförmige, orangerote Krystalle aus, deren Zusammensetzung der Formel $(C_3H_7NO_2)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$ entsprach. Die Analyse dieses Platindoppelsalzes lieferte folgende Daten:

0,2978 g lufttrockner Substanz verloren bei 100° 0,0188 g an Gewicht der Trockenrückstand enthielt 0,0922 Pt.

	Gefunden	Berechnet für $(C_3H_7NO_2)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$
H_2O	6,32	5,70
Pt	33,04	33,16

Da aufser Kohlensäureanhydrid, Ameisensäure, Ammoniak, Methylamin und Sarkosin kein weiteres Spaltungsprodukt in dem Produkte der Einwirkung der Salzsäure auf Coffeïdin aufzufinden war, so dürfte unter Berücksichtigung obiger quantitativer Bestimmungen wohl an-

genommen werden, dafs die Einwirkung der Salzsäure auf Coffeïdin im Sinne nachstehender Gleichung verläuft:

$$C_7H_{12}N_4O + 5H_2O + 4HCl = CO_2 + H_2CO_2 + NH_4Cl + 2NCH_6Cl + C_3H_7NO_2, HCl.$$

Verhalten des Coffeïdins gegen Jodalkyle.

Das Verhalten des Coffeïdins gegen Jodäthyl ist auf Veranlassung des einen von uns bereits durch Herrn J. Biedermann (l. c.) studiert worden. Es wurde hierbei beobachtet, dafs das Coffeïdin die Fähigkeit besitzt, unter Bildung von Äthyl-, bezüglich Diäthylcoffeïdin, zweimal mit Jodäthyl in Reaktion zu treten. Ein analoges Verhalten zeigt das Coffeïdin auch gegen Jodmethyl. Zur Darstellung des Coffeïdinmethyljodids, $C_7H_{12}N_4O \cdot CH_3J$, bezüglich des jodwasserstoffsauren Methylcoffeïdins, $C_7H_{11}(CH_3)N_4O,HJ$, wurde das aus Coffeïdinsulfat abgeschiedene Coffeïdin, in wenig Chloroform gelöst, mit Jodmethyl im Überschufs zusammengebracht und die Mischung mehrere Tage lang, bei gewöhnlicher Temperatur, sich selbst überlassen. Wurde zu diesem Zwecke das Coffeïdin aus seinem Sulfat durch Basisch-Bleicarbonat abgeschieden, so krystallisierte aus der mit Jodmethyl versetzten Chloroformlösung Coffeïdinhydrojodid in beträchtlicher Menge aus, wogegen eine derartige Abscheidung nicht eintrat, wenn das Coffeïdinsulfat durch vollständig kohlensäurefreie Natronlauge zerlegt worden war. Das in letzterem Falle gebildete Reaktionsprodukt verblieb beim Verdunsten des Chloroforms zunächst als ein blafsgelbliches, öliges Liquidum zurück, welches beim Stehen über Chlorcalcium langsam zu einer festen, krystallinischen Masse erstarrte. Wegen ihrer leichten Löslichkeit in Chloroform, Alkohol und Wasser liefs sich dieselbe nur schwierig in Einzelkrystalle überführen. Wir nahmen daher von einer analytischen Untersuchung dieses Reaktionsproduktes Abstand, brachten dasselbe vielmehr direkt mit Natronlauge zusammen, wodurch es leicht und vollständig, unter Bildung von Jodnatrium und einer jodfreien Base, zerlegt wurde. Aus letzterem Verhalten ging hervor, dafs in dem Reaktionsprodukte kein Coffeïdinmethyljodid, $C_7H_{12}N_4O \cdot CH_3J$, sondern jodwasserstoffsaures Methylcoffeïdin, $C_7H_{11}(CH_3)N_4O,HJ$, vorlag.

Methylcoffeïdin.

Zur Darstellung des Methylcoffeïdins wurde das vollständig erstarrte, krystallinische Reaktionsprodukt, welches durch Einwirkung

von Jodmethyl auf Coffeïdin erhalten war, in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht und wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms verblieb ein rötliches Liquidum, welches jedoch schon nach kurzer Zeit strahlig-krystallinisch erstarrte. Nach dem Pressen zwischen porösen Thonplatten, Lösen der restierenden Krystallmasse in Chloroform und abermaligem freiwilligem Verdunsten resultierte eine weifse, blättrig-krystallinische, nach dem Trocknen im Exsiccator bei 86 bis 88° C. schmelzende Masse, die sich leicht im Wasser, Alkohol und Chloroform mit neutraler Reaktion auflöste.

Die Analysen dieses Produktes lieferten den Beweis, dafs in demselben thatsächlich das gesuchte Methylcoffeïdin, $C_7H_{11}(CH_3)N_4O$, vorlag.

1. 0,1262 g ergaben 0,2418 g CO_2 und 0,0854 g H_2O.
2. 0,1716 g „ 0,3290 g CO_2 und 0,1168 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_7H_{11}(CH_3)N_4O$:
C	52,25	52,28	52,74
H	7,51	7,56	7,68

Methylcoffeïdinplatinchlorid.

Versetzt man eine schwach salzsaure Lösung von Methylcoffeïdin mit einigen Tropfen Platinchloridlösung, so färbt sich die Flüssigkeit sofort schön himbeerrot; die Farbe bleibt etwa 10 Minuten bestehen, wird dann schmutzig braun und allmählich scheidet sich etwas metallisches Platin am Boden der Schale aus, während die Flüssigkeit wieder vollkommen farblos wird.

Setzt man dagegen zur stark angesäuerten Lösung des Methylcoffeïdins sofort einen Überschufs von Platinchlorid, so scheidet sich das Methylcoffeïdinplatinchlorid alsbald in Gestalt eines mikrokrystallinischen Niederschlages aus. Die vom Niederschlage getrennten Mutterlaugen liefern beim freiwilligen Verdunsten meist noch eine zweite Krystallisation, bei der die Einzelindividuen sich etwas gröfser ausbilden.

Das Methylcoffeïdinplatinchlorid bildet dunkelgoldgelbe Kryställchen, welche 4 Moleküle Krystallwasser enthalten, also entsprechend der Formel $[C_7H_{11}(CH_3)N_4O \cdot HCl]_2PtCl_4 + 4H_2O$ zusammengesetzt sind.

Da die Lösungen dieser Verbindung sehr leicht unter Abscheidung von metallischem Platin zersetzt werden, so wurden die erhaltenen Krystalle direkt analysirt, ohne sie nochmals umzukrystallisieren. Das Trocknen derselben mufs bei einer 100° nicht überschreitenden Temperatur geschehen, weil sie sich bereits bei 105° unter Braunfärbung zu zersetzen beginnen. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,3158 g verloren beim Trocknen 0,0284 g H_2O = 8,9 Proz.
Der gebliebene Rückstand hinterliefs beim Glühen 0,0732 g Pt = 25,46 Proz.
0,1450 g lieferten beim Verbrennen 0,1298 g CO_2 und 0,0540 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $[C_7H_{11}(CH_3)N_4O \,.\, HCl]_2PtCl_4 + 4H_2O$:
H_2O	8,9	8,51
		auf wasserfreies Salz
Pt	25,46	25,14
C	24,41	24,82
H	4,13	3,87

Dimethylcoffeïdinhydrojodid; Dimethylcoffeïdin.

Läfst man auf das Methylcoffeïdin nochmals Jodmethyl einwirken, indem man eine Lösung desselben in Chloroform mit Jodmethyl versetzt und einige Tage stehen läfst, so bildet sich ein Dimethylcoffeïdinhydrojodid, welches durch Verdunsten der Lösung als eine ölartige Flüssigkeit erhalten wird. Dieselbe erstarrt selbst bei längerem Stehen nur unvollständig, weshalb wir uns darauf beschränkten, qualitativ durch das Verhalten gegen Silbernitrat und Natronlauge nachzuweisen, dafs es sich auch bei der vorliegenden Verbindung nur um ein jodwasserstoffsaures Salz, das Dimethylcoffeïdin und nicht um ein Methylcoffeïdinmethyljodid handelte.

Aus dem Reste des vorliegenden Materials stellten wir daher durch Zersetzen mit Natronlauge und Ausschütteln mit Chloroform die freie Basis dar. Dieselbe resultierte zunächst als ein gelbliches Öl, welches keine Einwirkung auf Lackmus zeigte. Nach längerem Stehen erstarrte dasselbe von der Oberfläche aus zu einer blättrig-krystallinischen Masse, welche zwischen Thonplatten im Schwefelsäureexsiccator getrocknet wurde.

Man erhält auf diese Weise zarte, weifse Krystallblättchen, welche in Chloroform und Wasser sehr leicht löslich sind. Ihre Identität mit

Dimethylcoffeïdin, $C_7H_{10}(CH_3)_2N_4O$, wurde durch die Elementaranalyse bewiesen, welche folgende Zahlen ergab:

0,1592 g lieferten 0,3186 g CO_2, 0,1234 g H_2O.

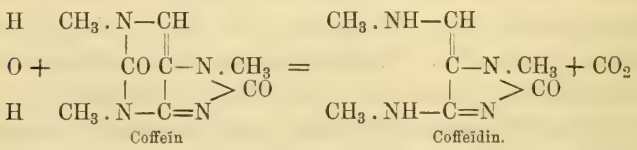
	Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{10}(CH_3)_2N_4O$:
C	54,65	55,1
H	8,61	8,17

Konstitution des Coffeïdins.

Faſst man nun die im vorstehenden erhaltenen Resultate zusammen und sucht den Verlauf der beobachteten Reaktionen in Konstitutionsformeln zum Ausdruck zu bringen, so ergiebt sich dabei folgendes:

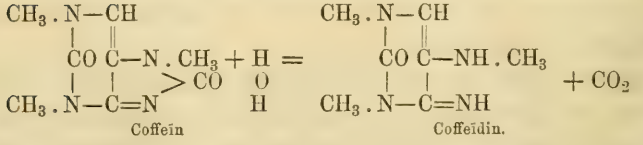
Kocht man Coffeïn mit Barythydrat, so entsteht zunächst unter Aufnahme von Wasser Coffeïdincarbonsäure, welche dann weiter unter Abspaltung von Kohlensäureanhydrid in Coffeïdin übergeht. Unter Zugrundelegung der Konstitutionsformel, welche E. Fischer für das Coffeïn aufgestellt hat, kann man sich diesen Vorgang auf zweierlei Weise erklären: Entweder tritt dabei diejenige von den beiden Carbonylgruppen aus, welche dem Alloxanreste angehört, wie dies die erste Formel illustriert, oder diejenige, welche im Harnstoffrest enthalten ist, wie dies die zweite Formel veranschaulicht.

I.



Coffeïn — Coffeïdin.

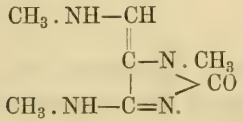
II.



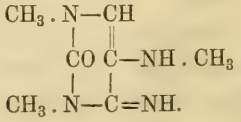
Coffeïn — Coffeïdin.

Für die Konstitution des Coffeïdins ergeben sich somit die beiden Formeln:

I.

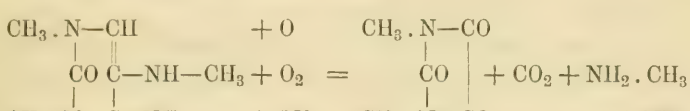


II.



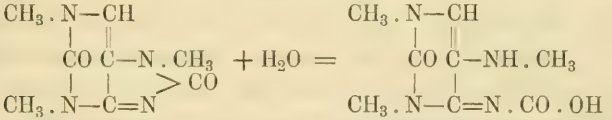
Während sich E. Fischer[1] und Maly und Andreasch (l. c.) für die erste Formel entschieden haben, glauben wir der zweiten eine gewisse Wahrscheinlichkeit zusprechen zu sollen.

Bei sämtlichen im vorstehenden beschriebenen Oxydationen des Coffeïdins wird dasselbe stets unter Bildung von Cholestrophan, Ammoniak und Methylamin zersetzt, eine Spaltung, die, wenn man von molekularen Umlagerungen absieht, nur bei Annahme der zweiten Formel eine leichte Erklärung findet.



Cholestrophan.

Auch die von Maly und Andreasch zuerst beobachtete intermediäre Bildung der Coffeïdincarbonsäure, welche auch bei der Einwirkung von siedendem Barytwasser auf Coffeïn eintritt, würde leicht durch die Formel II eine Erklärung finden:



Coffeïn Coffeïdincarbonsäure.

Die Eigenschaft des Coffeïdins, mit Jodalkyl zweimal unter Bildung eines jodwasserstoffsauren Alkyl-, bezüglich Dialkylcoffeïdins in Reaktion zu treten, würde allerdings durch die Formel I und durch die Formel II eine Erklärung finden.

Dafs in der That in dem Coffeïdin Imidgruppen vorhanden sind, beweist auch das Verhalten desselben gegen Silbernitrat. Versetzt man eine wässerige Lösung von Coffeïdin mit Silbernitrat, so entsteht, vielleicht durch Ersatz des H-Atoms der NH-Gruppe durch Ag, sofort ein weifser Niederschlag, der durch Zusatz von Ammoniak noch etwas vergröfsert wird; diese Silberverbindung läfst sich jedoch nicht analysieren, weil sie sehr schnell unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt wird.

[1] Annalen d. Chemie u. Pharm. 215, 318.

28. Beiträge zur Kenntnis des Ostruthins.

Von Dr. August Jassoy-Frankfurt a. M.

(Eingegangen den 15. VII. 1890.)

Schon im Jahre 1831 wurde ein Bitterstoff der Meisterwurz, höchst wahrscheinlich das heutige Ostruthin, von Apotheker Osann in Jena in krystallisiertem Zustand erhalten, und zwar durch Extraktion des zerkleinerten Wurzelstockes mit Äther.

Die so gewonnenen Krystalle sandte der Entdecker an Wackenroder, welcher seine Untersuchung im Archiv XXXVII 341—359 niederlegte.

Ein Auszug aus dieser Arbeit ist auch in Buchner's[1] Repertorium für die Pharmacie, Band 41, enthalten und in demselben Werk, Band 56, gelegentlich einer Arbeit von Keller[2] über das Imperatoriarhizom, noch einmal abgedruckt. Wackenroder bezeichnet die erhaltenen Krystalle als spitze Rhomboëder, deren Seitenkantenwinkel dem Augenmafse nach etwa 120° und 60° betragen.

Diese Beschreibung pafst auf das später von Gorup-Besanez erhaltene Ostruthin, wenn auch genauere Messungen dieses Bitterstoffes die scheinbar rhombischen Krystalle als dem triklinen Krystallsystem zugehörig erwiesen und stumpfe Kantenwinkel von 105, 107 und 108° ergaben. Ferner konstatierte Wackenroder, dafs der von Osann gewonnene Körper, welchen er Imperatorin nannte, stickstofffrei sei. Die weitere Untersuchung Wackenroder's, welche sich hauptsächlich auf das Verhalten des Bitterstoffes gegen Lösungsmittel, gegen Alkalien und Säuren, beschränkte, läfst sich ebensowohl auf Ostruthin als auf Peucedanin beziehen.

Franz Döbereiner[3] war der Erste, welcher den neuen Bitterstoff der Elementaranalyse unterwarf und auf Grund derselben ihm die Formel $C_{24}H_{24}O_5$ zuerteilte. Wagner[4] in Nürnberg, dessen Arbeit in Erdmann's Journal abgedruckt ist, glaubte aus den bisherigen Angaben über Imperatorin und Peucedanin folgern zu dürfen, dafs beide Bitterstoffe identisch seien, obwohl die bei den Elementaranalysen

---

[1] Buchner's Repert. f. Pharm. Bd. 41, p. 216 bis 230.

[2] Buchner's Repert. f. Pharm. Bd. 56, p. 318.

[3] Annalen d. Chemie u. Pharm. XXVIII, p. 288.

[4] Erdmann's Journ. f. prakt. Chemie 1854, Bd. 62, p. 275 bis 282.

des Peucedanins erhaltenen prozentischen Werte sich sehr beträchtlich von denen des Imperatorins unterscheiden. Wagner will ferner, wie früher Wackenroder, nur aus alter Imperatoriawurzel einen Bitterstoff erhalten haben, während kräftig riechende, frische Wurzeln stets nur klebrige Massen ohne Spuren von Krystallisation geliefert hätten. Er schliefst hieraus, dafs das in den frischen Wurzeln in grofser Menge enthaltene ätherische und fette Öl bei der Bildung des Imperatorins mitwirkt. Diese Beobachtung könnte jedoch auch damit erklärt werden, dafs das schwer zu beseitigende Öl, welches ein gutes Lösungsmittel des Bitterstoffs ist, das Auskrystallisieren desselben verhindert, zumal Gorup-Besanez zwanzig Jahre später gerade aus jungen Wurzeln reichliche Mengen eines krystallisierten Bitterstoffes erhalten hat. Die beiden von Wagner ausgeführten Elementaranalysen seines Imperatorins lassen dasselbe allerdings als ein unreines Peucedanin erkennen.

Auffallend bleibt, dafs weder Gorup-Besanez, noch ich Peucedanin aus dem Imperatoriarhizom erhielten, sondern dafs statt desselben stets nur der von Gorup-Besanez Ostruthin genannte Bitterstoff auskrystallisierte. Nur in einem einzigen Falle[1] wurde von Heut neben dem Ostruthin noch ein anderer Bitterstoff, aber nicht Peucedanin, sondern das sog. Oxypeucedanin Erdmann's nachgewiesen.

Im Jahre 1874 hatte Gorup-Besanez[2] mit der Wiederaufnahme der Untersuchung des Bitterstoffes der Imperatoria Ostruthium begonnen. Nach einer vorläufigen Mittheilung, welche in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft abgedruckt ist, erschien bald eine umfangreiche Arbeit des genannten Autors über das Ostruthin[3].

Ich habe das Ostruthin auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. E. Schmidt einer erneuten Untersuchung unterworfen, um im Anschlufs an die von mir über das Peucedanin ausgeführten Versuche[4] einesteils die Frage zu entscheiden, ob in dem Imperatoriarhizom Peucedanin enthalten ist oder nicht, andernteils um die in der Litteratur vorhandenen Angaben über das Ostruthin zu ergänzen, bezüglich zu berichtigen.

---

[1] Heut, Annalen d. Chemie u. Pharm. 176, 70 bis 81.

[2] Gorup-Besanez, Ber. d. d. chem. Ges. 7, 564.

[3] Gorup-Besanez, Annalen d. Chemie u. Pharm. (1876) 183, 321 bis 343.

[4] Inaug.-Dissert. Marburg 1890.

Die Hauptresultate der Arbeit von Gorup-Besanez werde ich den von mir erhaltenen Werten in den betreffenden Abschnitten entgegenstellen. Auch habe ich den von Gorup-Besanez gewählten Namen beibehalten, um so eine Verwechselung mit dem Peucedanin, welchem das Ostruthin in seinem Verhalten und in seiner Zusammensetzung völlig unähnlich ist, welche aber durch die für beide Bitterstoffe gebrauchte Bezeichnung Imperatorin herbeigeführt werden könnte, unmöglich zu machen.

a) Darstellung und Eigenschaften des Ostruthins.

Das Ostruthin bezog ich teils als solches von der Firma Trommsdorff in Erfurt, teils stellte ich es nach dem von Gorup-Besanez genau beschriebenen Verfahren aus Imperatoriarhizomen selbst dar. Zur Gewinnung des Ostruthins hatte Gorup-Besanez junge Rhizome verwendet. Ich selbst benutzte ältere Wurzelstöcke, um zu sehen, ob der gleiche Bitterstoff sich auch in diesen fände.

Durch ein Mifsverständnifs erhielt ich zunächst an Stelle alter, mehrjähriger, alte, d. h. lange gelagerte Rhizome. Auch letztere wurden auf Bitterstoff verarbeitet. Einen Teil des Ausgangsmaterials, von welchem die eine Sendung von F. A. Büdingen in Frankfurt a. M., die zweite von Wilhelm Kathe in Halle bezogen war, behandelte ich übrigens nicht nach dem Verfahren von Gorup-Besanez, sondern kochte die zerkleinerten Rhizome direkt mit einem Gemische von drei Teilen Äther und einem Teil Petroläther unter Anwendung eines Rückflufskühlers aus. Die Auszüge wurden nach dem Abdestillieren des Äthers und Petroläthers zur Honigkonsistenz eingedickt und zur Krystallisation in flachen Schalen bei Seite gestellt. Erst nach Monaten schied sich eine, dann allerdings sehr reichliche Menge von Krystallen aus. Im allgemeinen scheint aber die vorherige Digestion der Rhizome mit Alkohol, welche Gorup-Besanez vorschreibt, zweckmäfsiger zu sein.

Die nach dem Verfahren von Gorup-Besanez erzielten weingeistigen Auszüge wurden gesammelt, durch Destillation möglichst vom Alkohol befreit und das restierende, dünne Extrakt mit Äther und Petroläther so lange ausgekocht, bis die Masse pflasterartig zähe wurde. Die Auszüge, von einem harzartigen Bodensatze, welcher sich auf Zusatz von weiterem Petroläther ausgeschieden hatte, abgegossen,

zeigten sich, in flachen Schalen der Krystallisation überlassen, alsbald von reichlichen Krystallmengen durchsetzt, welche durch Aufstreichen auf ungebrannte Thontteller von dem gröfsten Teile der sie umschliefsenden Harz- und Fettmasse getrennt werden konnten. Den so erhaltenen Rohbitterstoff durch Umkrystallisieren aus Äther zu reinigen, wollte nicht gelingen. Auch durch Auflösen in Alkohol und Zusatz von Wasser bis zur bleibenden Trübung konnte derselbe nicht völlig rein erhalten werden. Zwar fielen haarfeine, sehr rein aussehende Krystalle aus, aber in gröfserer Menge zeigten dieselben eine deutlich gelbe Farbe, und beim Umkrystallisieren aus Äther bildeten sich gelblich gefärbte, derbe Krystalle. Sehr rasch gelang dagegen die völlige Reinigung, als der Bitterstoff in Alkohol, dem Kalihydrat zugesetzt worden war, gelöst und durch Übersäuern mit Essigsäure, oder noch besser durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid, wieder gefällt wurde.

Durch Kombination dieses Verfahrens mit dem Umkrystallisieren aus Äther unter Verwerfung der Mutterlauge konnten rasch absolut farblose Krystalle erhalten werden. Alle Krystallisationen aus Äther zeigten den von Gorup-Besanez genau beschriebenen, scheinbar rhombischen Habitus. Auch die nur zweimal an jedem Krystall auftretende schmale Fläche, sowie die selten vorkommende Eckabstumpfung wurde wiederholt beobachtet. Die gleiche, vom Peucedanin scharf unterschiedene, charakteristische Krystallform hatte auch das Ostruthin der Sammlung des chemisch-pharmaceutischen Instituts zu Marburg, sowie der von Trommsdorff in der Menge von 100 g bezogene, als Imperatorin bezeichnete Bitterstoff sowie endlich diejenigen Krystalle, welche ich aus alten, lang gelagerten Imperatoriarhizomen durch direkte Extraktion mit Äther und Petroläther erhalten hatte.

Die verschiedenartigen, von mir verarbeiteten Imperatoriarhizome lieferten sämtlich nur ein und denselben Bitterstoff, nämlich die von Gorup-Besanez als Ostruthin bezeichnete Verbindung. Peucedanin konnte aus den von mir untersuchten Imperatoriarhizomen nicht isoliert werden.

Den Schmelzpunkt des Ostruthins giebt Gorup-Besanez zu 115° C., den Erstarrungspunkt zu 91° C. an. Ich selbst fand einen, ein wenig höheren Schmelzpunkt, nämlich 119° C. Den Erstarrungspunkt konnte ich überhaupt nicht bestimmen, da das Erstarren äufserst unregelmäfsig eintrat. Gewöhnlich fiel dasselbe zwischen die Temperaturgrenzen 95—80° C., oft aber erstarrte der geschmolzene Bitterstoff erst

nach Tagen. Wurde dann der Schmelzpunkt aufs neue bestimmt, so zeigte sich derselbe wieder bei 118—119° C.

Über die Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol, Äther, Petroläther, Chloroform etc. und die hierbei auftretenden Fluorescenzerscheinungen hat bereits Gorup-Besanez berichtet. Namentlich in Äther ist das Ostruthin sehr leicht und reichlich löslich. Von Kalilauge, Natronlauge, schwieriger von Ammoniak wird das Ostruthin mit prächtiger Fluorescenz gelöst. Verdünnte Säuren, selbst Kohlensäure, scheiden aus diesen Lösungen, wie erwähnt, Ostruthin unverändert wieder aus. Reines Ostruthin ist farb-, geruch- und geschmacklos. Zerrieben stellt dasselbe ein weifses, sehr elektrisches Pulver dar. Auf Platinblech erhitzt, verbrennt das Ostruthin unter Aufblähen mit leuchtender Flamme; die zurückbleibende Kohle ist leicht verbrennlich. Im Reagenzglase erhitzt, verkohlt der Bitterstoff unter Entwickelung balsamisch riechender Dämpfe.

Schmelzendes Ätzkali verwandelt das Ostruthin in Resorcin, unter gleichzeitiger Bildung von Essigsäure und Buttersäure, doch bemerkt Gorup-Besanez, dafs die Ausbeute an Resorcin eine sehr geringe sei. Weingeistige Auflösungen von Bleizucker, Eisenchlorid, Sublimat und Silbernitrat fällen alkoholische Lösungen von Ostruthin nicht.

Ein Versuch, nach der Zeisel'schen Methode[1] durch Jodwasserstoff wie bei dem Peucedanin Oxmethylgruppen abzuspalten, fiel negativ aus; das Ostruthin enthält demnach keine derartige Gruppe.

Ostruthin von verschiedenster Abstammung, unter Anwendung von Kupferoxyd und Sauerstoff der Elementaranalyse unterworfen, ergab Zahlen, welche mit den von Gorup-Besanez erhaltenen nicht übereinstimmen. Selbst von denjenigen Analysen meines Vorgängers, welche die niedrigsten Kohlenstoffwerte ergeben hatten, differieren meine Zahlen noch um fast ein halbes Prozent, meist sogar um mehr.

1. 0,3187 g Ostruthin gaben 0,2111 g H_2O und 0,8884 g CO_2.
2. 0,2488 g gaben 0,1655 g H_2O und 0,6939 g CO_2.
3. 0,2191 g gaben 0,1410 g H_2O und 0,6082 g CO_2.
4. 0,2166 g gaben 0,1380 g H_2O und 0,6019 g CO_2.
5. 0,3618 g gaben 0,2406 g H_2O und 1,0120 g CO_2.
6. 0,2826 g gaben 0,1832 g H_2O und 0,7871 g CO_2.
7. 0,4377 g gaben 0,2882 g H_2O und 1,2210 g CO_2.
8. 0,3797 g gaben 0,2458 g H_2O und 1,0598 g CO_2.

[1] Zeisel, Monatsber. f. Chemie 1885, 989.

Gefunden von

	Döbereiner	Wagner	
	Imperatorin: $C_{24}H_{24}O_5$	Imperatorin: $C_{12}H_{12}O_3$	
	I.	I.	II.
C	73,82	70,06	70,21
H	6,15	6,19	6,48

Gorup-Besanez

Ostruthin: $C_{14}H_{17}O_2$

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	Berechnet:
C	77,52	76,60	76,65	77,05	77,30	76,99	77,18	77,29	77,42
H	7,95	7,85	7,75	8,28	7,97	8,09	7,92	7,81	7,83

Gefunden von mir:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	Mittel:
C	76,02	76,06	75,71	75,79	76,28	75,96	76,08	76,12	76,01
H	7,36	7,39	7,15	7,08	7,39	7,20	7,32	7,19	7,25

Berechnet:

C_{18}	76,06	$C_{18} = C_{12}$	75,79
H_{20}	7,04	$H_{21} = H_{14}$	7,36
O_3	16,90	$O_3 = O_2$	16,85

Gorup-Besanez nimmt als einfachsten Ausdruck der von ihm erhaltenen Verbrennungsresultate für das Ostruthin die empirische Formel $C_{14}H_{17}O_2$ an, eine Formel, welche aber mindestens verdoppelt zu schreiben ist, da sie sonst dem Gesetze der paaren Atomzahlen nicht entspricht.

Teilweise lassen sich übrigens auch die von ihm gefundenen Zahlen auf die empirischen Formeln $C_{19}H_{22}O_3$ (Verbr. II und III) und $C_{20}H_{24}O_3$ (Verbr. IV, VI und VII) beziehen; ebenso können, wie ich hier vorausschicken will, auch die bei der Elementaranalyse des Acetylostruthins von Gorup-Besanez gewonnenen Werte durch die Formeln

$$C_{19}H_{21}(C_2H_3O)O_3 \text{ und } C_{20}H_{23}(C_2H_3O)O_3$$

erklärt werden.

Ich selbst bezog meine Verbrennungsresultate auf eine empirische Formel $C_{18}H_{20}O_3$, obgleich einige derselben auch auf eine um ein Wasserstoffatom reichere Formel berechnet werden konnten, da die Elementaranalysen des acidilierten Bitterstoffs sehr wohl mit ersterer Formel, nicht aber mit der Formel $C_{12}H_{14}O_2$ in Einklang zu bringen waren.

b) Darstellung und Eigenschaften von acidiliertem Ostruthin.

Da die Verbrennungswerte des reinen Ostruthins einen völlig genügenden Anhalt zur Bestimmung der empirischen Formel desselben

nicht boten, so war ich zunächst bestrebt, durch Einführung von Säureresten für die theoretische Berechnung günstigere Verbindungen zu erhalten.

Dargestellt wurde:

Acetyl-
Propionyl-
Isobutyryl-
und Benzoyl-Ostruthin.

1. Acetylostruthin.

Die erstere dieser Verbindungen, das Acetylostruthin, ist bereits von Gorup-Besanez dargestellt und analysiert worden. Der Versuch, Benzoylostruthin zu erhalten, war Gorup-Besanez dagegen mifsglückt.

Um Acetylostruthin zu erhalten, wurden 3 g Ostruthin mit einem grofsen Überschufs (10 g) Acetanhydrid im zugeschmolzenen Rohre mehrere Stunden auf 120 bis 130° C erhitzt. Nach dem Erkalten enthielt das Rohr eine fast farblose, klare Flüssigkeit. Beim Öffnen war nicht der geringste Druck vorhanden. In Wasser ausgegossen, sank der flüssige Rohrinhalt in Gestalt ölartiger Tropfen unter, verwandelte sich aber alsbald in weifse, harte Massen, welche mit warmem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen wurden.

Nach dem Auspressen und Trocknen zwischen Fliefspapier wurde das Rohprodukt aus Alkohol umkrystallisiert.

Auf diese Weise erhielt ich sehr rasch ein reines Acetylostruthin in Gestalt rein weifser, fettig glänzender Blättchen, deren Schmelzpunkt zu 81° C bestimmt wurde. Gorup-Besanez giebt 78° C an.

Der Erstarrungspunkt war nicht genau zu ermitteln, da das Erstarren meist erst nach längerer Zeit eintrat. Aufs neue geschmolzen, zeigte sich der Schmelzpunkt unverändert. Die Elementaranalyse ergab die Substanz als Monoacetylostruthin, trotzdem ein grofser Überschufs von Acetanhydrid angewendet worden war.

Die Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd und Sauerstoff ausgeführt.

1. 0,2892 g Acetylostruthin gaben 0,7802 g CO_2 und 0,1727 g H_2O.
2. 0,3411 g gaben 0,9209 g CO_2 und 0,2155 g H_2O.

Gefunden von Gorup-Besanez:				Berechnet für:
	I.	II.	III.	$C_{14}H_{16}(C_2H_3O)O_2$
C	73,76	74,06	74,42	C 74,13
H	7,40	7,30	7,48	H 7,33

Gefunden von mir:			Berechnet für:
	I.	II.	$C_{18}H_{10}(C_2H_3O)O_3$
C	73,58	73,63	C 73,61
H	6,63	7,02	H 6,74

Gegen Lösungsmittel verhält sich das Acetylostruthin analog dem Ostruthin selbst. Alkalien spalten beim Kochen Essigsäure ab. Durch Einwirkung von Acetylchlorid kann Acetylostruthin nicht erhalten werden, da die bei der Umsetzung frei werdende Salzsäure das Acetylostruthin in harzartige, schmierige Massen überführt. Ebenso ungünstig wirken natürlich die Chloride anderer Säuren, wie Gorup-Besanez bei der Darstellung von Benzoylostruthin erfahren mufste.

2. Propionylostruthin.

Um Propionylostruthin zu erhalten, genügte schon ein zweistündiges Erhitzen von Ostruthin mit überschüssigem Propionsäureanhydrid auf 100° C. in der Druckflasche. Bei der gleichen Behandlung des Ostruthins mit Acetanhydrid war der gröfste Teil des Bitterstoffes wieder unverändert auskrystallisiert, so dafs ich bei dem Ostruthin die von Hlasiwetz-Weidel bei dem Oreoselon beobachtete Regel befolgt sah, dafs die höheren Homologen der Fettsäuren proportional dem steigenden Kohlenstoffgehalt leichter in das Molekül des Bitterstoffs eintreten. Reinigung und Umkrystallisation des Rohproduktes wurde genau wie bei dem Acetylostruthin vorgenommen. Aus Alkohol resultierten, je nach Konzentration, weifse, glänzende Blättchen oder zu Büscheln gestellte, oft über Centimeter lange Nadeln; aus Äther Täfelchen, die durch Abstumpfung zweier gegenüberliegender Ecken die Gestalt unregelmäfsiger, sechseckiger Blättchen annahmen. Der Schmelzpunkt lag bei 99—100° C.

0,2152 g Propionylostruthin gaben 0,5831 CO_2 und 0,1366 H_2O.

Berechnet:		Gefunden:
$C_{18}H_{19}O_3(C_3H_5O)$		
C 74,12	Proz.	C 73,90 Proz.
H 7,06	„	H 7,05 „

3. Isobutyrylostruthin.

Drei Gramm Ostruthin wurden mit zehn Gramm Isobuttersäureanhydrid zwei Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 150° C. erhitzt.

Die goldgelbe Lösung erstarrte beim Schütteln zu einer weifsen Krystallmasse, welche die ganze Mutterlauge in sich aufsog. Ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert, resultierten perlmutterglänzende Blättchen, deren Schmelzpunkt zu 81° C. bestimmt wurde.

0,3322 g Isobutyrylostruthin gaben 0,9071 g CO_2 und 0,2187 g H_2O.

Berechnet: $C_{18}H_{19}O_3$ (C_4H_7O)	Gefunden:
C 74,57 Proz.	C 74,47 Proz.
H 7,34 „	H 7,31 „

4. Benzoylostruthin.

4 g Ostruthin, gemischt mit 4 g Benzoesäureanhydrid, wurden im zugeschmolzenen Rohre vier bis sechs Stunden lang auf 150—180° C. erhitzt. Beim Erkalten des Rohres erstarrte der Inhalt desselben zu einer weifsen, krystallinischen Masse, welche in einem geräumigen Becherglase mit Wasser ausgekocht wurde. Das Waschwasser wurde heifs abfiltriert und das Verfahren mehrmals wiederholt, um die entstandene Benzoesäure gänzlich zu entfernen. Die zurückbleibende Masse wurde zwischen Fliefspapier getrocknet und aus heifsem Alkohol umkrystallisiert. Je nach der Konzentration des Alkohols bildeten sich weifse Krystallblättchen oder verfilzte, atlasglänzende Nadeln.

Der Schmelzpunkt wurde zu 93° C. bestimmt.

0,2142 g Benzoylostruthin gaben 0,6049 g CO_2 und 0,1222 g H_2O.

Berechnet: $C_{18}H_{19}O_3(C_7H_5O)$	Gefunden:
C 77,32 Proz.	C 77,02 Proz. C
H 6,19 „	H 6,34 „ H

Die höheren Homologen des Acetylostruthins auf die Weise herzustellen, dafs zu einem Gemisch aus fein gepulvertem Bitterstoff mit dem betreffenden Säureanhydrid einige Tropfen konzentrierter H_2SO_4 oder Säurechlorid zugebracht wurden, gelang nur unvollständig, während diese einfache Methode [1] bei anderen Bitterstoffen, z. B. dem Aloin, sehr gute Resultate giebt.

---

[1] Eme Groenewold, Inaug.-Dissert. Beiträge zur Kenntnis des Aloins. Marburg 1889.

c) Salzsaures Ostruthin.

Hatten die Verbrennungen des Ostruthins und des acidilierten Ostruthins Prozentzahlen ergeben, welche von den von Gorup-Besanez erhaltenen mehr oder weniger stark abweichen und mich daher zur Aufstellung einer neuen, empirischen Ostruthinformel veranlafst hatten, so mussten diese Abweichungen besonders grofse Dimensionen bei dem Salzsäureadditionsprodukt annehmen, welches Gorup-Besanez zuerst dargestellt und auf die Formel $C_{14}H_{17}O_2 . HCl$ bezogen hatte. Nach dieser Formel nämlich mufste der Ostruthinchlorwasserstoff theoretisch 14 Proz. Chlor enthalten; war dagegen das Ostruthin der von mir aufgestellten Formel $C_{18}H_{20}O_3$ gemäfs zusammengesetzt, so mufste die Chlorbestimmung des Chlorwasserstoffadditionsproduktes, falls auf ein Molekül Ostruthin ein Molekül Salzsäure kam, nur 11,07 Proz., falls auf 1 Molekül Ostruthin aber 2 Moleküle Salzsäure kamen, 19,88 Proz. Chlor ergeben.

Bei der Darstellung des Ostruthinchlorwasserstoffes verfuhr ich zunächst genau nach den Angaben von Gorup-Besanez. In eine ziemlich konzentrierte, alkoholische Lösung von Ostruthin wurde trockenes Chlorwasserstoffgas bis zur völligen Sättigung geleitet; die Lösung färbte sich hierbei unter Erwärmung bräunlich und verlor ihre Fluoreszenz. Sobald die Flüssigkeit völlig gesättigt war, das eingeleitete Salzsäuregas also in dichten Nebeln entwich, unterbrach ich die weitere Zuführung desselben und liefs die saure Lösung einige Stunden bedeckt in der Kälte stehen. Nach dieser Zeit hatte sich ein dicker, weifser Krystallbrei gebildet; die braune Mutterlauge wurde von diesen Krystallen durch die Wasserstrahlpumpe möglichst vollständig abgesaugt, die Krystallmasse mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen, zwischen Filtrierpapier gepreſst, in Äther gelöst, filtriert und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen. Zurück blieb eine warzige, schneeweifse, an der Glaswand strahlig krystallinische Masse, welche aber selbst durch oft wiederholtes Umkrystallisieren nicht in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden konnte.

Die alkoholische Lösung zeigte, besonders wenn dieselbe stark verdünnt war, blaue Fluorescenz. Der Schmelzpunkt der im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure getrockneten Krystalle lag bei 112° C., doch trat schon bei 70° C. starkes Sintern und deutlich wahrnehmbare Salzsäureentwickelung ein. Ein Teil des erhaltenen Präparates, im Trocken-

schranke auf 40—50° C. erhitzt, entwickelte freie Salzsäure, wie durch den Geruch sowie durch einen darüber gehaltenen, mit Ammoniak befeuchteten Glasstab leicht erkannt werden konnte.

Da Gorup-Besanez nicht erwähnt, nach welcher Methode er die Chlorbestimmungen im Ostruthinchlorwasserstoff gemacht, so glaubte ich zunächst der sicheren Carius'schen Methode den Vorzug geben zu müssen; direkte Chlorbestimmungen, welche ich aber nebenbei ausführte, stimmten mit den nach Carius erhaltenen völlig überein, ein weiteres Zeichen, wie leicht zersetzlich der Ostruthinchlorwasserstoff ist.

1. 0,1838 g Ostruthinchlorwassertroff nach Carius Methode gaben 0,1170 g AgCl.
2. 0,2136 g gaben 0,1345 g AgCl.
3. 0,1994 g, direkt bestimmt, gaben 0,1265 g AgCl.
4. 0,3041 g Substanz, mit Bleichromat und vorgelegter Kupferspirale verbrannt, gaben: 0,7073 g CO_2 und 0,1726 g H_2O.

Diese Resultate waren weder mit den von Gorup-Besanez, noch auch mit den von mir bei den Verbrennungen des reinen und des acidilierten Bitterstoffs erhaltenen Werten in Einklang zu bringen.

Gefunden von Gorup-Besanez:

	I.	II.	III.	IV.
C	66,94	66,27	—	—
H	7,69	7,47	—	—
Cl	—	—	13,68	14,23

Berechnet:
$C_{14}H_{17}O_2HCl$
C 66,27
H 7,10
Cl 14,00

Gefunden von mir:

	I.	II.	III.	IV.
C	63,4	—	—	—
H	6,3	—	—	—
Cl	—	15,7	15,5	15,7

Berechnet:
$C_{18}H_{20}O_3(HCl)_2$
C 60,50
H 6,16
Cl 19,88

Da der Chlorgehalt trotz genauer Einhaltung der Vorschrift von Gorup-Besanez, um etwa 1,5 Proz. höher gefunden worden war, als die höchste der von Gorup-Besanez erhaltenen zwei Analysen angab, letztere Analysen aber wieder um mehr als 0,5 Proz. unter einander differierten, da ferner schon Temperaturen von 40—50° C. stark zersetzend auf das Präparat eingewirkt hatten und da endlich Gorup-Besanez die dem Ostruthinchlorwasserstoff entsprechenden Brom- und Jodwasserstoffadditionsprodukte nicht hatte darstellen können, weil dieselben sich schon beim Auswaschen und Abpressen der Mutterlaugen

zersetzten, so lag die Vermutung nahe, dafs auch die Chlorwasserstoffverbindung des Ostruthins eine sehr lockere sein müsse.

Bei einem zweiten Versuch wurde deshalb das Salzsäuregas in auf Null Grad abgekühlte alkoholische Ostruthinlösung geleitet, um so der Selbsterwärmung bei der chemischen Umsetzung vorzubeugen; sonst wurde wie oben verfahren. Wieder wurden nur krystallinisch strahlige Massen, nicht dagegen gut ausgebildete, grössere Krystalle erhalten.

1. 0,3301 g Substanz nach Carius gaben 0,2391 g AgCl = 17,91 Proz. Chlor.
2. 0,1684 g direkt bestimmt, gaben 0,1213 g AgCl = 17,81 Proz. Chlor.
3. 0,3924 g, mit Bleichromat und vorgelegter Kupferspirale verbrannt, lieferten 0,8804 g CO_2 = 61,18 Proz. C und 0,2163 g H_2O = 6,12 Proz. H.

Auch diese Resultate wichen noch weit von den für ein Dichloradditionsprodukt der Formel $C_{18}H_{20}O_3 . 2HCl$ berechneten Werten ab, bestätigen aber durch den steigenden Chlorgehalt die Vermutung, dafs die Verbindung des Ostruthins mit der Salzsäure eine sehr labile sei.

Um daher spaltende Einflüsse, zu welchen namentlich selbst sehr geringe Erwärmung offenbar gerechnet werden mufste, so weit als möglich fern zu halten, wurde bei einem dritten Darstellungsversuch wie folgt verfahren:

Ostruthin wurde in Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und durch Einstellen des Gefässes in schmelzenden Schnee zunächst auf Null Grad abgekühlt. In diese Lösung leitete ich zur Vermeidung jeder Erwärmung trocknes, gleichfalls auf den Gefrierpunkt des Wassers abgekühltes, Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung ein.

Da die Ostruthinlösung einigermafsen konzentriert war, so fiel der in Alkohol schwerer lösliche Ostruthinchlorwasserstoff alsbald in krystallinischen Massen aus.

Die Umsetzung schien diesmal nahezu quantitativ zu verlaufen, wenigstens färbte sich die alkoholische Lösung nicht dunkel wie sonst. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt und die Mutterlauge abgesaugt, dann wurde mit kaltem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Zuletzt verdrängte ich das Wasser durch Alkohol, den Alkohol aber durch Äther, Operationen, welche sehr gut gelangen, da der Ostruthinchlorwasserstoff in diesen beiden Lösungsmitteln in der Kälte nur wenig löslich ist. Einige der so erhaltenen,

fast trocknen Krystalle setzte ich im Exsiccator einer sehr starken Luftverdünnung aus, um dieselben möglichst rasch trocken zu erhalten. Trotz dieser Vorsicht konnte beim Öffnen des Exsiccators freie Salzsäure nachgewiesen werden, auch hatte das Gewicht der Substanz abgenommen. Dennoch wurde mit dieser Substanz eine Chlorbestimmung und eine Verbrennung ausgeführt.

0,3732 g gaben 0,2796 g AgCl = 18,5 Proz. Chlor.
0,1397 g gaben 0,3118 g CO_2 = 60,87 Proz. C und 0,0825 g H_2O = 6,56 Proz. H.

Der Rückstand, in einem nicht evakuierten Exsiccator mehrere Wochen bei Zimmertemperatur aufbewahrt, zeigte auffallenderweise nach dieser Zeit keine weitere Gewichtsabnahme.

Ein anderer Teil des Ostruthinchlorwasserstoffes, nachdem derselbe gleichfalls ausgewaschen, das Wasser durch Alkohol und der Alkohol durch Äther verdrängt worden war, wurde, in Filtrierpapier eingeschlagen, zwischen porösen Thonplatten stark gepreſst und der Preſsrückstand nur noch eine Nacht in den Exsiccator gebracht. Auch mit dieser Substanz wurden einige Bestimmungen ausgeführt.

1. 0,2976 g gaben 0,6573 g CO_2 = 60,23 Proz. C und 0,1656 g HO = 6,18 Proz. H.
2. 0,3655 g lieferten 0,2787 g AgCl = 18,8 Proz. Chlor.
3. 0,2046 g lieferten 0,1548 g AgCl = 18,7 Proz. Chlor.

Ein dritter Teil endlich wurde aus Äther und Chloroform umkrystallisiert. Ich erhielt hierbei gut ausgebildete, wavellit-ähnliche Krystallsterne von der Gröſse eines halben Markstückes.

Die Krystalle entwickelten Chlorwasserstoff und färbten sich allmählich gelblich.

Faſst man die erhaltenen Resultate zusammen, so zeigt sich eine entschiedene Annäherung an die durch theoretische Berechnung zum voraus bestimmten Werte des Ostruthindichlorwasserstoffes meiner Formel, wenn auch eine völlige Übereinstimmung leider nicht erlangt werden konnte.

	Gefunden:					Berechnet:	
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{18}H_{20}O_3(HCl)_2$	
C	60,87	—	60,23	—	—	C	60,50
H	6,56	—	6,18	—	—	H	6,16
Cl	—	18,5	—	18,8	18,7	Cl	19,88

War durch diese Resultate die Existenz eines Dichlorwasserstoff-ostruthins bewiesen, so lag die Vermutung nahe, dafs aufser dem leicht zersetzlichen $C_{18}H_{20}O_3 . 2HCl$ möglicherweise ein beständigerer Körper von der Zusammensetzung $C_{18}H_{20}O_3 . HCl$ dargestellt werden könnte.

Um eine derartig zusammengesetzte Substanz zu erhalten, wurde ein Teil des Diadditionsproduktes längere Zeit auf 100° C. erhitzt. Unter reichlicher Chlorwasserstoffentwicklung entstand eine harzartige Masse, welche nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

Ähnliche klebrige Zersetzungsprodukte resultierten, wenn Ostruthin-chlorwasserstoff mit Wasser gekocht oder die weingeistige Lösung desselben zum Kochen erhitzt wurde. Eine Probe endlich, die im Trockenschranke auf 60° C. erhitzt worden war, so lange eine Gewichtsabnahme erfolgte, löste sich zwar teilweise, unter Hinterlassung lockerer, amorpher Massen, in Äther, aber die ätherische Lösung schied kein krystallisiertes Präparat aus und die Halogenbestimmung desselben ergab nur noch 8,6 Proz. Chlor.

0,3729 g Substanz gaben 0,1298 g AgCl.

d) Bromierung von Ostruthin.

Zur Bromierung von Ostruthin liefs Gorup-Besanez Bromdämpfe mittelst einer Aspiratorvorrichtung so lange durch eine weingeistige Ostruthinlösung streichen, als die beim Eintreten der Dämpfe vorübergehend auftretende Bromfärbung noch rasch wieder verschwand.

Hierbei entwickelte sich reichlich Bromwasserstoffgas und fiel ein öliger Körper aus, welcher durch Umkrystallisieren aus Alkohol, dann aus Eisessig nicht in Krystallen, sondern nur in kleinen, stark lichtbrechenden Körnern erhalten wurde. Bei der Analyse zeigte dieser amorphe Körper einen Gehalt von 60,02 Proz., bei einem zweiten Versuche von 60,24 Proz. Brom. Die von dem ölig abgeschiedenen, bromierten Ostruthin getrennte, alkoholische Lösung hinterliefs beim Verdunsten gleichfalls einen amorphen, bromhaltigen Rückstand, welcher 54,79 Proz. Brom enthielt.

Gorup-Besanez hält den öligen Körper für Tetrabromostruthin der Formel $C_{14}H_{13}Br_4O_2$ (berechnet: 60,04 Proz. Br), den zweiten für ein Gemisch von viel Tribromostruthin (berechnet: 52,85 Proz. Br) mit wenig Tetrabromostruthin.

Ich selbst schlug zur Bromierung des Ostruthins einen anderen Weg ein; zu einer Lösung von 4 g Ostruthin in Chloroform wurde allmählich eine Lösung von Brom in Chloroform zugesetzt. Jeder Tropfen der Bromlösung entfärbte sich beim Eintragen in die Ostruthinlösung sofort unter Entwicklung reichlicher Nebel von Bromwasserstoff. Sobald das zugesetzte Brom nicht mehr gebunden wurde, überliefs ich die chloroformhaltige Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung. Der hinterbleibende, gelbliche Balsam wurde auf etwa 50° C. erwärmt, um den letzten Rest von Chloroform zu verjagen. Unter sehr starker Bromwasserstoffentwicklung verwandelte sich derselbe alsbald in ein fast rein weifses, sprödes Harz, welches, in Alkohol heifs gelöst, in Gestalt flockiger Massen ausfiel. Einen ähnlichen, amorphen Niederschlag erhielt ich bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel.

Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Ausscheidung lag bei 178° C., doch war das Schmelzen mit Zersetzung verbunden.

Der Bromgehalt nach der Methode von Carius bestimmt, lieferte folgende Werte:

1. 0,1807 g Substanz gaben 0,2153 g AgBr = 50,7 Proz. Br.
2. 0,1738 g gaben 0,2073 g AgBr = 50,7 Proz. Br.

Diese Resultate halten ziemlich genau die Mitte zwischen einem Tri- und Tetrabromostruthin meiner Formel, passen aber ebensowenig auf die von Gorup-Besanez gegebenen Formeln.

Bei einem zweiten Versuche der Bromierung von Ostruthin änderte ich das Verfahren in der Weise ab, dafs ich fein zerriebenes Ostruthin in einer flachen Porzellanschale ausbreitete, diese Schale über einem Becherglase, welches Brom enthielt, befestigte und das Ganze, mit einer Glasglocke bedeckt, zwei Tage sich selbst überliefs. Nach dieser Zeit war das Ostruthin zu einer tiefbraunschwarzen Flüssigkeit zerflossen, welche Flüssigkeit, der freiwilligen Verdunstung überlassen, eine dunkelbraune Harzmasse hinterliefs, die zwar noch freies Brom enthielt, aber so hart wurde, dafs sie nicht mehr umgerührt werden konnte.

Ich mufste die Harzmasse in Chloroform lösen, bei dessen Verdunstung noch reichliche Mengen Brom sich verflüchtigten.

Noch einmal mit Chloroform behandelt und auf etwa 50° Celsius erwärmt, erhielt ich ein gelblich braun gefärbtes, hartes Harz, welches selbst im Dampfbade nicht erweichte und in heifsem Alkohol nur teilweise löslich war; weder die alkoholische Lösung, noch der Rückstand

war durch Auflösen in Chloroform, Äther, Eisessig u. s. w. und freiwilliges Verdunstenlassen letzterer Lösungsmittel in krystallisierte Form zu bringen.

Die starke Entwicklung von Bromwasserstoff bei den Bromierungsversuchen des Ostruthins liefs vermuten, dafs der gleichzeitig neben dem bromierten Ostruthin entstehende und analog dem Additionsprodukt mit Salzsäure zusammengesetzte, äufserst leicht zersetzliche Ostruthinbromwasserstoff Schuld sein möge, dafs nur amorphe harzartige Massen bisher erhalten wurden. Um die Entstehung dieses störenden Nebenproduktes zu hindern, mufste darauf Bedacht genommen werden, die Entwicklung von Bromwasserstoff zu beseitigen.

Zu diesem Zwecke setzte ich bei einem dritten Versuche der Bromierung des Ostruthins dem in Chloroform gelösten Bitterstoff fein zerriebenes, doppelt kohlensaures Natrium hinzu. Die bromhaltige Chloroformlösung wurde jetzt bei dem Eintropfen, während dessen die Ostruthinlösung beständig umgeschwenkt wurde, zwar gleichfalls entfärbt, ohne dafs aber eine Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkt wurde. Sobald die Bromfärbung längere Zeit bestehen blieb, filtrierte ich das Gelöste von dem zurückbleibenden doppelt kohlensauren Natrium resp. Bromnatrium ab und liefs das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Bei der Verdunstung hinterblieb ein fast weifses Harz, welches allmählich spröde und hart wurde.

Diese Harzmasse wurde in einer reichlichen Menge Äther heifs gelöst; beim Erkalten fielen weifse, glänzende Krystalle aus. Ein grofser Teil des Harzes war aber anscheinend in Äther leicht löslich und blieb daher in der Mutterlauge; beim Verdunsten des Lösungsmittels fiel er amorph aus.

Die aus der Ätherlösung erhaltenen Krystalle, wurden noch mehrmals umkrystallisiert; sie bildeten äufserst stark lichtbrechende, blendend weifse, glänzende Krystalle, welche auf 100° C. erhitzt werden konnten, ohne sich zu färben oder an Gewicht zu verlieren. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 168° C., doch begann schon bei 156° C. ein geringes Sintern. Das Schmelzen erfolgte ohne Zersetzung; wurde aber über 170° erhitzt, so trat eine Braunfärbung der geschmolzenen Masse ein.

Die Brombestimmung nach der Methode von Carius ergab folgenden Wert:

0,1581 g Bromostruthin gaben 0,1688 g AgBr.

Die Verbrennung geschah mit chromsaurem Blei und vorgelegter Kupferspirale:

0.2021 g Substanz gaben 0,3062 g CO_2 und 0,0705 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{17}Br_3O_3$:		Gefunden:	
C	41,46 Proz.	C	41,32 Proz.
H	3,20 „	H	3,87 „
Br	46,06 „	Br	45,41 „

Die gefundenen Zahlen stimmen mit den theoretisch für Tribromostruthin ermittelten Werten nicht gut überein; fast scheint es, als wenn den gefundenen Zahlen die um zwei Wasserstoffatome höhere Formel: $C_{18}H_{19}Br_3O_3$ zu Grunde läge, d. h. als wenn zwei Atome Brom addierend, und nur ein Atom Brom substituierend gewirkt hätte. Eine derartige Einwirkung des Broms wird um so wahrscheinlicher, als sie dem Verhalten des Bitterstoffes gegen Salzsäure an die Seite gestellt werden könnte:

Berechnet für $C_{18}H_{19}Br_3O_3$:		Gefunden:	
C	41,30 Proz.	C	41,32 Proz.
H	3,63 „	H	3,87 „
Br	45,89 „	Br	45,41 „

Die Brombestimmungen der amorphen, bei der Bromierung des Ostruthins erhaltenen Substanzen lassen vermuten, dafs neben dem Tribromostruthin wechselnde Mengen höher bromierter Produkte entstehen. Da aber keiner dieser Körper in krystallisiertem Zustand erhalten werden konnte, so würden Angaben über die etwaige Zusammensetzung derselben nur vage Spekulationen sein:

Gefunden in amorphem, bromiertem Ostruthin Brom:

	1. Von Gorup-Besanez.			2. Von mir.	
	I.	II.	III.	I.	II.
Br =	60,02	60,24	54,79	50,7	50,7

e) Einwirkung von Salpetersäure auf Ostruthin.

Die Versuche, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Ostruthin Nitroderivate desselben zu erhalten, mifsglückten sämtlich. Als zerriebenes Ostruthin vorsichtig in rauchende Salpetersäure eingetragen und die Mischung einige Zeit sich selbst überlassen wurde, begann plötzlich eine äufserst lebhafte Reaktion unter heftiger Entwicklung von rotbraunen Dämpfen. Das Reaktionsprodukt, sofort in viel Wasser gegossen, zeigte

sich in diesem unter Abscheidung eines ganz geringen, gelben Niederschlages löslich; die Hauptmenge des Bitterstoffes war zu Oxalsäure verbrannt. Bei einem zweiten Versuche wurde die Mischung von Ostruthin und Salpetersäure in schmelzenden Schnee gestellt. Das Ostruthin löste sich jetzt nur unvollständig auf, indem es sich zum Teil in weiche, zusammenbackende Harzmassen verwandelte, welche auf der Säure schwammen und sich beim Schütteln flockig verteilten. In Wasser gegossen, fiel ein voluminöser, gelb-weifser Niederschlag aus, der in heifsem Wasser gröfstenteils, wenn auch schwer, löslich war und im wesentlichen aus Styphninsäure bestand.

Bei einem dritten Versuche benutzte ich ganz verdünnte (10 proz.) Salpetersäure. Selbst bei Temperaturen von 60—70° C. und darüber löste sich das Ostruthin in dieser Säure nicht auf, sondern verwandelte sich nur in eine auf der Säure schwimmende Harzplatte von sehr unansehnlichem Äussern. Dabei trat ein schwacher, an Citronenöl erinnernder Geruch auf. Da diese Harzmasse sich nicht weiter zu verändern und noch viel weniger sich zu lösen schien, hob ich sie von der Flüssigkeit ab; sie wurde jetzt in Eisessig gelöst, zu dieser Lösung rauchende Salpetersäure bis zur Entwicklung von roten Dämpfen gegossen, sobald aber eine energische Einwirkung der Salpetersäure erfolgte, die ganze Mischung in bereitstehendes, eiskaltes Wasser geschüttet.

Trotz dieser Vorsichtsmafsregeln erhielt ich nur Styphninsäure, welcher hartnäckig ein schmieriges Harz anhaftete. Auch Gorup-Besanez hat bei seinen zahlreichen Versuchen, das Ostruthin zu nitrieren, nur Oxalsäure und Styphninsäure erhalten.

f) Über die Konstitution des Ostruthins.

Die Versuche, Säurereste in das Ostruthin einzuführen, haben das Ergebnis gehabt, dafs ein Molekül Ostruthin, die Formel $C_{18}H_{20}O_3$ zu Grunde gelegt, ein Molekül, niemals mehr, eines einbasischen Säurerestes zu binden vermag. Das Ostruthin enthält demnach nur ein einziges, durch Säurereste vertretbares Wasserstoffatom. Der folgende Versuch lehrt, dafs auch nur ein Atom Wasserstoff im Ostruthin durch Metall ersetzt werden kann.

0,4447 g Ostruthin wurden nämlich in Alkohol gelöst, die Lösung mit 20 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge versetzt und erwärmt; sodann wurde

mit $^1/_{10}$-Normalsalzsäure unter Zusatz von Phenolphtalein als Indikator zurücktitriert.

Als 6,1 ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäure verbraucht waren, trat Entfärbung ein. Das Ostruthin hatte demnach 14,9 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge gebunden.

(Theoretisch wären 15,6 ccm $^1/_{10}$-Normal KOH erforderlich gewesen, falls das Ostruthin ein durch Metall vertretbares Wasserstoffatom enthielt.) Dafs diese Kaliumverbindung des Ostruthins bereits durch Kohlensäure wieder zerlegt wird, wurde schon früher erwähnt. Das Ostruthin mufs demnach eine einzige, phenolartige Hydroxylgruppe enthalten. Hiermit erklärt sich wohl auch die nicht völlig exakte Übereinstimmung der theoretisch berechneten und der bei der Titration gefundenen Werte genügend. Löst man Ostruthin in Ammoniak und fügt ammoniakalische Silbernitratlösung hinzu, so fällt schon in der Kälte metallisches Silber in Gestalt eines schönen Silberspiegels aus. Das Ostruthin enthält also vermutlich eine oder mehrere Aldehydgruppen.

Eine Verbindung von Ostruthin mit Phenylhydrazin zu erhalten, gelang leider nicht. Zwar resultierten gut ausgebildete, gelb-rot gefärbte Krystalle, aber dieselben mufsten nach ihrem Schmelzpunkt (117° C.) und ihrer charakteristischen Krystallform als unverändertes Ostruthin angesprochen werden. Dafs das Ostruthin einen Benzolkern enthält, hat bereits Gorup-Besanez durch die Bildung von Styphninsäure bei dem Nitrierungsversuche, sowie durch diejenige von Resorcin beim Schmelzen des Bitterstoffes mit Kalihydrat nachgewiesen. Die Entstehung von Buttersäure und Essigsäure neben dem Resorcin, welche Gorup-Besanez bei letzterem Versuche beobachtete, läfst vermuten, dafs in dem Ostruthin auch längere, offene Kohlenstoffketten enthalten sind. Ganz eigentümlich und unerklärlich bleibt die Bildung von Ostruthindichlorwasserstoff bei dem Einleiten von Salzsäuregas in abgekühlte Ostruthinlösung; durch doppelte Bindungen in den Seitenketten läfst sich dieselbe nicht erklären, da bei der Behandlung des Bitterstoffes mit Brom nicht 4 Atome Brom addiert werden, sondern eine wenigstens teilweise Substitution stattfindet, wie aus dem Auftreten von Bromwasserstoffgas geschlossen werden mufs.

Das Verhalten gegen Salzsäure unterscheidet das Ostruthin scharf von den Bitterstoffen verwandter Umbelliferen, welche bei gleicher Behandlung gespalten werden. Nur das Athamantin soll nach Schneder-

mann und Winkler[1] gleichfalls eine lose, aber leicht unter Bildung von Oreoselon wieder zerfallende Salzsäureverbindung liefern.

Am meisten erinnert das Verhalten des Ostruthins gegen Salzsäure an dasjenige gewisser Terpene, mit denen das Ostruthin aber keinerlei weitere Ähnlichkeit besitzt, wie die Oxydierungsversuche von Gorup-Besanez zeigten.

Dafs das Ostruthin keine Methoxylgruppen enthält, habe ich mittelst der Zeisel'schen Methode nachgewiesen. Eine Strukturformel des Ostruthins aufzustellen, gestatten die bisher erzielten Resultate leider nicht.

Über die Schleimzellen der Salepknollen.

Von C. Hartwich.

(Eingegangen den 3. VIII. 1890.)

Die Schleimzellen der Salepknollen und der in ihnen enthaltene Schleim sind wiederholt Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen, die aber bezüglich der Entstehung des Schleimes und seiner Struktur zu recht verschiedenen Ergebnissen geführt haben: Nach Schmidt[2] enthalten die Zellen einen homogenen Schleim, aus dem sich Stärke bildet, welche sich dann gegen Ende der Vegetation wieder in Schleim umwandelt. Ebenfalls als aus Stärke entstanden bezeichnet ihn Behrens[3]. Cramer[4] hält den Schleim für Verdickungsschichten der Zellenmembran, ähnlich deuten ihn Wigand[5] und Kützing[6]. Nach Meyen[7] findet sich der Schleim nicht in eigenen Zellen, sondern erfüllt intercellulare Lücken. Nach Frank[8] verläuft die Bildung des Schleimes in kurzen Worten folgendermafsen: In den jüngeren Zellen der Knollen erkennt man neben dem grofsen Zellkern bald ein zartes

[1] Schnedermann und Winkler, Annalen d. Chemie u. Pharm. 51, 320.

[2] Über Pflanzenschleim u. Bassorin. Ann. d. Chem. u. Pharm. 1844, p. 41—44.

[3] Hilfsbuch zur Ausführung mikroskopischer Untersuchungen p. 311.

[4] Pflanzenphysiologische Untersuchungen 1855, p. 1.

[5] Über d. Desorganisation d. Pflanzenzelle. Pringsheim's Jahrb. III, p. 149.

[6] Grundz. d. philosoph. Bot. 1883, I, p. 194.

[7] Sekretionsorgane p. 22.

[8] Über die anatomische Bedeutung und die Entstehung der vegetabilischen Schleime. Pringsheim's Jahrb. f. wissenschaftl. Bot. V, p. 161.

Bündelchen (nicht Druse, wie Frank schreibt) nadelförmiger Krystalle, um das sich bald ein klarer Schleimtropfen abscheidet, der gröfser wird, das Protoplasma und den Zellkern allmählich an die Wand der Zelle verdrängt, bis in letzterer, wenn sie erwachsen ist, keine Spur von Protoplasma und Zellkern mehr zu sehen, vielmehr dieselbe lediglich von Schleim erfüllt ist.

In der ersten Zeit der Vergröfserung des Schleimtropfens soll auch das Krystallbündelchen wachsen, sich aber, wenn die Zelle ihr Wachstum abgeschlossen hat, wenigstens in den im Innern der Knollen gelegenen Zellen wieder lösen, während in den der Peripherie des Knollens näher gelegenen Zellen die Krystallbündel bis zum nächsten Frühjahr, wenn der Knollen austreibt, erhalten bleiben.

Arthur Meyer[1] hat dann die Sache neuerdings eingehend untersucht und kommt bezüglich der Entstehung und Struktur des Schleimes abermals zu abweichenden Ergebnissen. Über die Entstehung des Schleimes (l. c. p. 330, 331) spricht er sich nicht ganz deutlich aus: Während er einerseits erwähnt, dafs er junge Zellen, die den von Frank abgebildeten Zuständen, bei denen also neben dem Zellkern ein das Krystallbündel einschliefsender Schleimtropfen vorhanden ist, gesehen hat, sagt er andererseits: dafs in einem etwas älteren Stadium die Wand der Zelle von einem dicken, feinkörnigen Plasmabelag eingenommen ist, in welchem der Zellkern liegt. Von diesem Plasmabelag laufen nach der Mitte zu Plasmafäden, die mit einander anastomosieren und in einer centralen Plasmamasse, die auch das Krystallbündel einzuschliefsen scheint, zusammentreffen. Er nimmt an, dafs der periphere Belag Schleim abscheidet und letzterer also doch wohl die Räume zwischen den Maschen des Plasmanetzes ausfüllt. In einem etwas älteren Stadium scheint es ihm, als ob der Schleim sich hauptsächlich zuerst in der Peripherie der Zelle ablagert. Diese Entstehung des Schleimes erinnert aufserordentlich an die von Lauterbach[2] für die Schleimzellen der Cacteen beschriebene, während die Entstehung nach Frank sehr genau übereinstimmt mit der von mir bei den Schleimzellen der Meerzwiebel[3] beobachteten. Da es nicht sehr wahr-

[1] Über die Knollen der einheimischen Orchideen. Archiv d. Pharm. 1886 p. 325.

[2] Untersuchungen über Bau und Entwickelung der Sekretbehälter der Cacteen. Bot. Centralbl. 1889, XXXVII, p. 371 ff.

[3] Über die Meerzwiebel. Archiv d. Pharm. 1879.

scheinlich erschien, dafs beide Arten der Entstehung neben einander vorkommen, so war es erwünscht, die Sache noch einmal zu untersuchen und werde ich weiter unten darüber berichten.

Während der Schleim der ausgewachsenen Zellen von früheren Beobachtern, besonders Frank, als ein einfacher homogener Tropfen oder Klumpen bezeichnet wird, der keinerlei Struktur zeigt und nur unter Umständen ein Krystallbündelchen enthält, kommt Meyer in Übereinstimmung mit der von ihm beobachteten Entstehung des Schleimes auch hierbei zu abweichenden Resultaten. Die Deutung, die er den beobachteten Erscheinungen giebt, die er aber selbst als eine gewagte bezeichnet, ist folgende:

Die Schleimzellen besitzen einen netzförmigen Plasmabelag (den Rest des oben erwähnten peripherischen Belages) von dessen Fäden und Knoten aus teilweise kurze Plasmaplatten, welche sich in Fäden, die unter einander anastomosieren, auflösen, durch den Schleim nach der Mitte der Zelle zu laufen und sich hier zu einem inneren Plasmabelag vereinigen, der die meist centrale Höhlung im Schleimtropfen auskleidet. In diesem centralen Belag liegt wahrscheinlich auch das Oxalatbündel eingebettet. Der Zellkern ist zerstört, Trophoplasten von Chromatophoren finden sich eingelagert in die Plasmafäden und erzeugen Stärke.

Die Erscheinungen, denen er die vorstehende Deutung geben zu sollen glaubt, hat er an frischem und an Alkoholmaterial beobachtet. Ich habe bei meiner Untersuchung ebenfalls sowohl frisches wie Alkoholmaterial benutzt und dabei, soweit sich das nach den von Meyer gegebenen Abbildungen und Beschreibungen beurteilen läfst, fast dieselben Erscheinungen beobachtet, glaube aber denselben eine andere Deutung geben zu müssen. Vorausschicken mufs ich freilich noch, dafs ich ausschliefslich mit Orchis latifolia und Orchis Morio operierte, Meyer dagegen wohl vorzugsweise mit Orchis pupurea Huds., dafs es also nicht ausgeschlossen, wenn auch nicht wahrscheinlich ist, dafs manche Differenzen auf Grund dieses Unterschiedes der untersuchten Arten zu setzen sind.

Die Entstehung des Schleimes.

Zur Beobachtung der jüngeren Stadien der Schleimzellen standen mir junge Knollen von Orchis latifolia zur Verfügung: während die diesjährige Pflanze eben anfängt, den Blütenschaft zu treiben, ist der Knollen für das nächste Jahr etwa 5—6 mm lang und hat sich in zwei

kurze Spitzen geteilt. Schnitte von den äufsersten Spitzen entnommen, zeigen das Bild, wie es Frank l. c. Taf. XVI Fig. 20 darstellt. Die von trübem Protoplasma erfüllte Zelle zeigt einen grofsen Zellkern mit deutlichem Nucleolus und dem ersteren in zahlreichen Fällen angelagert ein Krystallbündelchen (Fig. 1). Ich habe hier noch keinen Schleim auffinden können. Schnitte, etwa von der Stelle entnommen, wo die beiden erwähnten Spitzchen sich am Knollen teilen, geben schon interessante Entwicklungszustände der Schleimzellen. Das jüngste Stadium, in dem ich eine Andeutung von Schleim habe sehen können, ist in Fig. 2 dargestellt: um das Krystallbündelchen hat sich ein Tropfen abgeschieden, der sich deutlich vom Plasma absetzt, aber noch nicht aus reinem, klarem Schleim besteht, es ist anscheinend noch ein Gemenge von Schleim und Plasma. Dieses Stadium würde zwischen Frank's Fig. 20 und 21 fallen. Bilder, die Frank's Fig. 21 entsprechen, sind zahlreich zu finden (Fig. 3). An Schnitten durch weiter oben gelegene Partieen des Knollen und durch ältere Knollen kann man dann verfolgen, wie der Tropfen sich vergröfsert, und das Plasma mit dem Zellkern allmählich an die Wand drängt. Diese ganze Art und Weise der Entstehung entspricht genau Frank's Darstellung und nicht der von Meyer. Doch ist folgendes noch zu bemerken: An manchen Zellen sieht man, dafs der Schleim nicht gleichmäfsig sich durch die ganze Zelle verbreitet hat, insofern er Protoplasmastränge einschliefst. (Fig. 4, 5 sind solche Zellen abgebildet. Fig. 4 zeigt diejenige Zelle, die das komplizierteste Protoplasmanetz im Schleim hat, das ich aufzufinden vermochte, Fig. 5 ist dadurch bemerkenswert, dafs hier der Zellkern mit in den Schleim eingeschlossen ist und mit dem peripheren Plasma nur durch einen Strang verbunden ist.) Ich mufs aber betonen, dafs in allen Fällen, wo sich Schleim in Zellen bildet, die Raphidenbündel enthalten, die erste Ansammlung des Schleims stets im Centrum der Zelle um das Raphidenbündel in einem geschlossenen Tropfen stattfindet, und dafs diese erwähnten Protoplasmateile nicht beim Zusammenschliefsen mehrerer Tropfen, wie z. B. bei den Schleimzellen der Cacteen, sondern durch eine Unregelmäfsigkeit in der Ausbreitung des einen erwähnten Tropfens eingeschlossen werden. Es hat oft den Anschein, dafs irgend ein verhältnismäfsig konsistenter Körper (Zellkern, Stärkekorn) den sich vergröfsernden Schleimtropfen zum Ausweichen zwingt, der dann nicht einfach um diesen Körper herumfliefst. Ferner seien sofort an dieser Stelle zwei weitere Punkte erwähnt: 1. die Protoplasmastränge laufen durchaus

nicht immer auf das centrale Raphidenbündel zu (Fig. 6) und 2. sie sind nur in verhältnismäfsig jungen Zellen zu finden, nicht aber in ausgewachsenen, in denen die eingeschlossenen Plasmastränge nachträglich in Schleim verwandelt scheinen. Auf diese letzteren Beobachtungen habe ich noch einmal bei Besprechung der fertigen Zellen zurückzukommen.

Daneben habe ich nun in einigen Fällen bei Orchis latifolia ein Auftreten von Schleim in Zellen beobachtet, die kein Krystallbündelchen enthielten (auch Meyer l. c. p. 330 scheint das beobachtet zu haben, da er sagt, in den jungen Schleimzellen sei meist ein Bündelchen von Kryställchen vorhanden): Schnitte, von der Spitze eines 5 mm grofsen Knollen entnommen, zeigten in einigen Zellen einen schwachen peripheren Plasmabelag, innerhalb desselben einen Schleimmantel, der dann das reichliche centrale Plasma einschliefst (Fig. 7a). Diese Schnitte hatten längere Zeit in alkoholischer Congolösung verweilt und waren dann im Glycerin untersucht. Leider kommen solche Zellen so selten vor, dafs ich ihre Entwicklung nicht verfolgen konnte. Von Plasmasträngen oder sonstigen Einschlüssen im Schleim habe ich nichts wahrnehmen können, indessen mufs ich erwähnen, dafs die Kleinheit der Zellen die Untersuchung sehr erschwerte. Diese Zellen entsprechen Meyer's Darstellung insofern, als hier offenbar in erster Linie das periphere Plasma den Schleim bildet. Dagegen ist es mir nicht möglich gewesen, Zellen aufzufinden, die Meyers Fig. 42 entsprechen. In Schnitten durch die Spitze des eben erwähnten Knollen finden sich nach der angegebenen Behandlung oft Zellen, die ein grobes Netz von Plasmafäden vom Zellkern nach dem peripheren Plasmabelag besitzen, was indessen zwischen diesen Fäden ist, ist kein Schleim, sondern ich kann es nur für wässerigen Zellsaft halten. (Fig. 7b. c. Diese Figur zeigt aufserdem noch zwei Schleimzellen, bei denen das Protoplasma fast ganz an die Wand gedrängt ist). Einmal fand sich in der centralen Plasmamasse einer solchen Zelle ein Raphidenbündel mit kleinen Schleimtropfen. Natürlich ist die Entstehung des Schleimes in dieser Zelle nach der zuerst beschriebenen Art und Weise vor sich gegangen. — Das ist, was ich über die Entstehung des Schleimes bei Untersuchung von frischem wie Spiritusmaterial beobachtet habe. Im grofsen und ganzen habe ich die Beobachtungen von Frank genau bestätigen können, dagegen nichts gefunden, was sich mit den Angaben von Meyer, der übrigens die Entstehung ausschliefslich an Alkoholmaterial untersucht zu haben scheint, genau deckt.

Die Beschaffenheit der ausgewachsenen Schleimzellen.

Bei Beurteilung der Beobachtungen Meyer's über diesen Punkt hat man die Beobachtungen an frischem Material und an solchem Material, das längere Zeit in Alkohol verweilt hatte und dann weiter verarbeitet wurde, oder das mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt ist, auseinanderzuhalten. An frischem Material beobachtete Meyer in den Zellen (p. 329) „stets in der Mitte eine körnig erscheinende Höhlung und einzelne dicke Fäden stärker lichtbrechender Masse, welche hier und da anastomosieren und welche von dem peripherischen Netz (s. oben) auf diese Höhlung hinlaufen."

Ich habe die Sache bei Untersuchung frischen Materials folgendermafsen gefunden: Das peripherische Plasmanetz, wie es Meyer beschreibt und abbildet, ist bei den meisten Zellen deutlich zu erkennen und als der Rest des von dem Schleimtropfen allmählich verdrängten Protoplasmas anzusehen. Die Fäden stärker lichtbrechender Masse, die Meyer für Protoplasmafäden hält, habe ich, wie ich oben bereits sagte, ebenfalls, aber nur an jüngeren Zellen, gesehen, bei älteren Zellen erscheint der Schleim durchaus homogen. Eine centrale, körnig erscheinende Höhlung habe ich in keinem Falle gefunden, dagegen häufig bei starker Vergröfserung im Centrum der Zelle eine Ansammlung feiner, stärker lichtbrechender Körnchen, die aber in den meisten Fällen wenig zahlreich sind (Fig. 9). Ich habe dann versucht, die von Meyer gesehenen Fäden und die Höhlung durch Anwendung geeigneter Reagentien sichtbar zu machen, und zwar folgendermafsen: Behandelt man Schnitte durch frische Knollen mit Jodtinktur und betrachtet sie dann in Glycerin, so erscheint das peripherische Netz deutlich braun und viel intensiver gefärbt, als der Schleim. Von Plasmasträngen ist nichts zu sehen, was doch der Fall sein müfste, wenn solche den Schleim durchsetzten.

Bringt man Schnitte durch frische Knollen in eine alkoholische Lösung von Congorot[1] und untersucht dann in Glycerin, so erscheint alles mit Ausnahme der Schleimklumpen rot gefärbt, d. h. auch das peripherische Plasmanetz erscheint gefärbt, von Strängen und einer centralen Höhlung ist nichts zu sehen. Ebenso ist es, wenn man Schnitte in wässerige Eosinlösung bringt. Freilich bleibt hier der Schleim nicht ungefärbt, sondern nimmt eine rosarote Farbe an, doch färbt sich das

[1] Zeitschr. f. wissenschaftl. Mikroskopie 1888. Bd. 5 p. 343.

peripherische Protoplasmanetz viel stärker, und etwa vorhandene Stränge und eine im Centrum der Zelle etwa vorhandene Anhäufung von Plasma müfsten dieselbe stärkere Färbung annehmen[1]. (Am Schlufs habe ich noch einige Bemerkungen über diese Reagentien zu machen.)

Einmal zeigte ein in Alkohol kontrahierter Schleimklumpen starke und tiefgehende Einkerbungen, die man wohl so deuten könnte, dafs an diesen Stellen Plasmastränge oder -Platten in das Innere des Schleimklumpens hineinreichten; von solchen Platten oder Strängen selbst war aber nichts mehr zu sehen, da sie, wie oben bereits ausgeführt, wohl schon resorbiert waren (Fig. 8).

Sehr viel anders als von frischen Knollen sahen die Schleimzellen in Alkoholmaterial aus (Fig. 11). Der Schleimklumpen hat sich etwas von der Wand zurückgezogen und zeigt auffallend höckerige Konturen. Jedenfalls entsprechen diese Höcker den Maschen des verschiedentlich erwähnten peripheren Plasmanetzes. Das Innere des Schleimklumpens wird von einem mehr oder weniger undurchsichtig gewordenen, oft unregelmäfsig geformten Centrum eingenommen, Wo noch ein Krystallbündelchen vorhanden ist, ist es in dieses Centrum eingeschlossen. In den meisten Fällen verläuft dieses Centrum allmählich gegen die übrige Masse des Schleimtropfens, in seltneren Eallen ist es scharf dagegen abgegrenzt. Bei stärkerer Vergröfserung sieht man, dafs dieses dunklere Centrum sich aus lauter kleinen Bläschen oder Körnchen zusammensetzt, deren Lichtbrechungsvermögen von dem des umgebenden Schleimes verschieden ist. In den allermeisten Fällen umschliefst dieses Centrum keine Höhlung, nur sehr selten sind ein oder mehrere Luftblasen darin enthalten. Meyer nimmt an, dafs das Centrum der Zelle von einer kleinen Höhle eingenommen wird, deren Wand körnig rauh. Ich kann nichts anderes darin sehen, als was ich bereits bei Besprechung der Raphidenzellen der Meerzwiebel (Archiv. d. Pharm. 1889 Bd. 27 Heft 13) über die schaumige Beschaffenheit der inneren Schleimpartieen bei Behandlung mit Jodtinktur und Glycerin angeführt habe. Es kommt diese Erscheinung durch die wasserentziehende und damit kontrahierende Kraft des Alkohols zustande, die, wie gesagt, so energisch sein kann, dafs im Innern der Zelle ein oder einige gröfsere Luftbläschen entstehen. Von dem Vorhandensein einer gröfseren Protoplasmaansammlung im Centrum der Zelle habe ich mich nicht,

[1] Botan. Centralbl. 1889. Bd. 37 p. 372.

auch nicht mit Zuhilfenahme von Färbereagentien, überzeugen können. Woraus die schwer sichtbaren feinen Körnchen der frischen Zelle, die ich oben erwähnte, bestehen, vermag ich nicht zu sagen, es ist mir nicht gelungen, durch Färbung mit Jod oder mit Anilinfarben ins reine zu kommen.

Von diesem soeben besprochenen Centrum nun gehen in den meisten Zellen divergierende Strahlen gegen die Peripherie der Zelle. Es dürften dieselben sein, die Meyer p. 328 als Plasmafäden beschreibt und abbildet. Ich kann mich auch hier nicht seiner Deutung anschliefsen. In den meisten Fällen fangen diese Strahlen am Centrum an, erreichen aber nicht die Peripherie, wo sie doch nach Meyer p. 329 von den Fäden und Knoten des peripherischen Netzes ihren Ursprung nehmen sollen. Zuweilen haben sie ihren Ort zwischen Peripherie und Plasma und erreichen weder das eine noch das andere. Ferner sieht man bei starker Vergröfserung, dafs es keine ununterbrochenen Reihen von Fäden, sondern dafs es dicht aneinander stehende Bläschen sind, zwischen denen man in den allermeisten Fällen deutlich den unveränderten Schleim sieht. Es gelingt ebensowenig sie zu färben, wie das Centrum. Liegt ein solcher Schnitt eine Zeit lang in Wasser, so sieht man mit dem erneuten Quellen des Schleimes Fäden und Centrum verschwinden. Ich kann die „Fäden“ ebenfalls nur für eine durch den Alkohol hervorgerufene Kontraktionserscheinung halten. Beide Erscheinungen zusammen haben die allergröfste Ähnlichkeit mit dem Anblick, den oft im Winter ein vollständig gefrorenes Gefäfs mit Wasser bietet, wo von einer gröfseren centralen Blase Reihen kleiner Luftbläschen nach allen Seiten ausstrahlen (cfr. Archiv d. Pharm. II. Reihe Bd. 118).

Die Erscheinungen, die Meyer beobachtete, wenn er Schnitte mit Jodtinktur und konzentrierter Schwefelsäure behandelte und die er Fig. 40 abbildet, habe ich in dieser Weise nicht hervorrufen können. Bei mir waren die Schleimklumpen einfach durch und durch mit feinen Bläschen durchsetzt, die nicht in Reihen geordnet waren.

Ferner beobachtete Meyer, wenn er Schnitte mit Kupfervitriol behandelte, dafs der Schleim, der aus angeschnittenen Zellen herausquoll, dann von Kanälen durchzogen war. Es spricht ihm diese Erscheinung ebenfalls gegen die Einfachheit des Baues der Schleimmassen. Ich habe dieselbe Erscheinung bei der Scilla (l. c.) beobachtet und dort bereits darauf aufmerksam gemacht, dafs die Schleimmassen nichts von

Vakuolenreihen zeigen, die man im Meyer'schen Sinne deuten könnte. Dafs die übrigen Erscheinungen dort nicht auftreten, hat wohl seinen Grund in der sehr viel geringeren Gröfse der Schleimzellen.

Nach meinem Dafürhalten hat Meyer diejenigen Erscheinungen, die ich oben von den jungen Zellen beschrieb, mit den Veränderungen, die der Alkohol in ausgewachsenen Zellen hervorbringt und die rein physikalischer Natur sind, in Zusammenhang gebracht und ist dadurch zu seiner Deutung gelangt.

Ich kann nur sagen, dafs der Schleim der ausgewachsenen Zellen ein ganz homogener ist.

Schliefslich noch einige Bemerkungen, die andere Punkte betreffen:

Nach Frank färbt sich der Schleim mit Jod und Schwefelsäure blau, nach Meyer gar nicht oder gelb; ich habe ebenfalls nur eine gelbe Färbung gesehen. Der Schleim der Salepknollen wäre danach nicht ein Celluloseschleim, sondern echter Schleim.

In wässeriger Eosinlösung färbt sich der Schleim ganz junger Zellen gelbrot, alter Zellen rosa. Behandelt man solche Schnitte kurze Zeit mit Alkohol, so entfärbt sich alles Übrige, und nur die Färbung des Schleimes bleibt. Es ist dies erwähnenswert, da nach Lauterbach der Schleim der Kakteen sich mit Eosin nicht färbt.

Nach Heinricher färbt Congorot in wässeriger Lösung den Schleim intensiv, die alkoholische Lösung scheint er bei Salep nicht geprüft zu haben. Ich fand, dafs in Schnitten, die 24 Stunden in alkoholischer Lösung gelegen hatten, der Schleim orangerot gefärbt war.

Mit Hanstein's Anilingemisch[1] behandelt und dann mit absolutem Alkohol so lange abgespült, bis alles anhaftende Anilin entfernt ist, erscheint der Schleim höchstens schwach rötlich-gelb gefärbt; spült man die Schnitte nur einmal flüchtig mit absolutem Alkohol ab, so ist der Schleim schön rot gefärbt. Mit Rosolsäure in Natriumcarbonatlösung nach Szyszylowicz[2] behandelt, wird der Schleim orangerot.

Von den Krystallbündelchen ist es bekannt, dafs dieselben in den erwachsenen Schleimzellen, besonders in den grofsen nicht am Rande gelegenen, bald aufgelöst werden. Ich habe das auch bestätigt gefunden, habe aber wiederholt die Bemerkung gemacht, dafs die Bündelchen

[1] Behrens, Hilfsbuch p. 250.
[2] Behrens p. 313.

solcher erwachsenen Zellen aus einem oder aus sehr wenigen (3) feinen Raphiden bestehen können. Es gelingt nicht selten, in Zellen, in denen das Raphidenbündelchen scheinbar verschwunden ist, noch einen einzelnen Krystall mit Hilfe des Polarisationsmikroskops aufzufinden (Fig. 10). Dagegen bestehen die Bündelchen der jungen Zellen stets aus zahlreichen Krystallen; ich habe in solchen Zellen, wenn sie unverletzt waren, einzelne und wenige Krystalle nie gefunden. Diese Erscheinung ist mir rätselhaft geblieben, denn man mufs doch wohl annehmen, dafs der Auflösungsprozefs bei allen Krystallen eines Bündelchens zugleich vor sich geht und dafs nicht ein Krystall nach dem andern aufgelöst wird.

Mitteilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Institute zu Marburg.

29. Über Papaveraceenalkaloide.

(Dritte Mitteilung.)

Über einige Derivate des Morphins.

Von W. Danckwortt.

(Eingegangen den 15. VIII. 1890.)

Bei den Untersuchungen, welche Raoult[1] über die Molekulardepression des Morphins anstellte, kam er zu Resultaten, welche ihn veranlafsten, die gewöhnlich angenommene Morphinformel $C_{17}H_{19}NO_3$ zu verdoppeln. Dieses Resultat würde die Ansicht von Wright[2] bekräftigen, welcher ebenfalls die doppelte Formel für das Morphin annimmt, wofür auch die nach Wright und Becket[3] vorhandene Existenz von drei isomeren Diacetylmorphinen[4] sprechen würde.

Da diese Annahmen aber im Widerspruch stehen mit den Erfahrungen in betreff des chemischen Verhaltens des Morphins, sowie mit den Schlüssen, welche aus der Molekulardepression des dem Morphin so nahe verwandten Codeïns zu ziehen sind, so trat ich auf Anregung des Herrn Professor Dr. E. Schmidt der Untersuchung der Acetylderivate des Morphins näher, um aus deren Ergebnis einen Schlufs auf die Molekulargröfse des

[1] Annales de Chim. et de Pharm. 8, 327 u. 2, 72.

[2] Chem. Soc. Journ. 12, 1033.

[3] Journ. Chem. Soc. 13, 312.

[4] Nach der verdoppelten Formel bezeichnet.

Morphins ziehen zu können. Als ich hierbei zu dem Resultate gekommen war, dafs nur zwei Monoacetylderivate des Morphins (Diacetylderivate Wrights) existieren, und infolgedessen die Annahme der doppelten Morphinformel einer Hauptstütze beraubt wird, erschien eine Arbeit von Klobukow,[1] aus dessen Untersuchungen über die Molekulardepression des Morphins sich ergiebt, dafs demselben die einfache Formel zukommt, wodurch somit das von mir erhaltene Resultat eine willkommene Bestätigung findet.

Im Anschlufs hieran stellte ich auch einige Versuche darüber an, ob durch den Eintritt der Acetylgruppen die Beständigkeit des Morphins in ähnlicher Weise erhöht wird, wie es bei der Bildung des Codeïns durch den Eintritt der Methylgruppe der Fall ist, was aus der Bildung des Nitrocodeïn,[2] sowie aus der Einwirkung von Brom[3] und Phosphorpentachlorid[4] auf Codeïn hervorgeht. Da ich aber weder durch Einwirkung von Salpetersäure auf Diacetylmorphin, noch durch die Einwirkung von Brom die erwarteten analogen Reaktionsprodukte glatt erhielt, so nahm ich von weiteren Versuchen hierüber Abstand. Dagegen versuchte ich die Lösung des Widerspruchs, der sich in der Litteratur in Betreff des Einwirkungsprodukts von überschüssigem Benzoylchlorid auf Morphin[5] findet.

Weiterhin suchte ich zu ermitteln, inwieweit die Hydroxylgruppen des Morphins beteiligt sind bei der Bildung der durch Austritt von Wasser resp. Wasserstoff entstehenden Morphinderivate, des Apomorphins und des Oxydimorphins.

I. Acetylderivate des Morphins.

Bevor ich das Ausgangsmaterial für die weiteren Untersuchungen darstellte, führte ich mit kleineren Mengen Morphin zwei Versuche zur Ermittelung der besten Bereitungsweise des Diacetylmorphins[6] aus.

---

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. XII, 476.

[2] Anderson, Annalen 77, 358.

[3] Anderson, Annalen 77, 362 u. v. Gerichten Annalen 210, 111.

[4] Anderson, Annalen 210, 107.

[5] Polstorff, Ber. XIII, 98. Wright u. Rennie. Journ. Chem. Soc. 37, 610.

[6] Im folgenden werden, ausgehend von der einfachen Morphinformel, die Bezeichnungen Mono- und Diacetylmorphin gebraucht werden, entsprechend dem Di- und Tetraacetylmorphin Wright's.

Zuerst schlug ich den von Wright und Beckett[1] angegebenen Weg ein, und liefs überschüssiges Essigsäureanhydrid auf Morphin einwirken. Bei dem zweiten Versuch wurde statt des Essigsäureanhydrids Acetylchlorid angewandt.

Nach der ersten Methode verfuhr ich in der Weise, dafs ich einen Teil wasserfreies Morphin mit zwei Teilen Essigsäureanhydrid in einem Kölbchen mit aufgesetztem Steigrohr ca. 4 Stunden lang bis zum Sieden erhitzte. Die hierdurch resultierende braune, dickflüssige Masse löste ich in Wasser auf und fällte dann die Base mit Natriumcarbonat aus. Zuerst schied sich hierbei ziemlich viel einer bräunlichen, harzartigen Masse ab, die sich beim Umrühren der Flüssigkeit mit einem Glasstab hauptsächlich an diesen ansetzte und so schon zum gröfsten Teil von der mit ausgeschiedenen Base getrennt werden konnte. Nach dem Absetzen, Abfiltrieren und Auswaschen des gebildeten Niederschlages mit Wasser wurde derselbe getrocknet und dann aus Äther umkrystallisiert.

Die Darstellung des Diacetylmorphins durch Behandlung von Morphin mit Acetylchorid wurde in der Weise ausgeführt, dafs ich wasserfreies Morphin mit der mehrfachen Menge Acetylchlorid auf dem Wasserbade in einem Kölbchen mit aufgesetztem Rückflufskühler ca. 4 Stunden erhitzte. Es resultierte nach dieser Zeit eine gelbliche, klare Lösung. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Acetylchlorids löste ich den Rückstand in Wasser auf und fällte die Base durch Natriumcarbonat aus. Es zeigte sich hierbei, dafs bei dieser Bereitungsweise bei weitem weniger von der bräunlichen, harzartigen Substanz gebildet wurde, als bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid, und dafs die gewonnene Base leichter durch Umkrystallisieren zu reinigen war, als bei obigem Versuch. Bei der weiteren Darstellung einer gröfseren Menge des Präparats gab ich daher der zweiten Darstellungsweise den Vorzug.

Bei Versuchen, die ich behufs Umkrystallisation, aufser mit Äther, noch mit verschiedenen anderen Lösungsmitteln anstellte, erwies sich der Essigäther als das geeignetste Liquidum zur leichten Gewinnung gut ausgebildeter, reiner Krystalle.

Die erzielten Krystalle des Diacetylmorphins erwiesen sich sämtlich frei von Krystallwasser und schmolzen, in Übereinstimmung mit den Angaben von Hesse, bei 169°.

---

[1] Journ. Chem. Soc. 12, 1033.

Um die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Essigäther erhaltenen, rein weifsen Krystalle als Diacetylmorphin zu charakterisieren, unterwarf ich die bei 100° getrocknete Substanz der Elementaranalyse.

Die Verbrennung im Sauerstoffstrome über Kupferoxyd mit vorgelegter reduzierter Kupferspirale ergab:

I. 0,3901 g = 0,9735 CO_2 und 0,2172 H_2O,
II. 0,3025 g = 0,7552 CO_2 und 0,1763 H_2O.

Bei einer Stickstoffbestimmung, nach der Kjeldahl'schen Methode ausgeführt, neutralisierte das aus 0,2292 g gebildete Ammoniak 5,9 ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäure, was einem Gehalt von 3,6 Proz. N entspricht.

Es wurden demnach gefunden:

	I.	II.	III.	Berechnet für $C_{17}H_{17}(C_2H_3O)_2NO_3$:
C	68,11	68,08	—	68,29 Proz.
H	6,16	6,47	—	6,24 „
N	—	—	3,6	3,79 „

Das entsprechende Platindoppelsalz, dargestellt durch Zusatz von überschüssigem Platinchlorid zur Lösung des Diacetylmorphins in verdünnter Salzsäure und Auswaschen des gefällten Doppelsalzes mit wenig Wasser, war amorph und erwies sich als frei von Krystallwasser.

Zwei Platinbestimmungen des bei 100° getrockneten Doppelsalzes ergaben:

I. 0,2045 g = 0,035 Pt = 17,11 Proz. Pt,
II. 0,221 g = 0,0378 Pt = 17,1 Proz. Pt.

Das Platinsalz von der Formel

$$[C_{17}H_{17}(C_2H_3O)_2NO_3HCl]_2PtCl_4$$

erfordert 16,95 Proz. Pt.

Das Goldsalz, analog dem Platinsalz dargestellt, war ebenfalls amorph und frei von Krystallwasser.

Bei zwei Goldbestimmungen des bei 100° getrockneten Doppelsalzes hinterliefsen:

I. 0,3956 g = 0,1088 g Au = 27,5 Proz. Au,
II. 0,2633 g = 0,0727 g Au = 27,61 Proz. Au.

Das Salz von der Formel

$$C_{17}H_{17}(C_2H_3O)_2NO_3HCl\,.\,AuCl_3$$

erfordert 27,68 Proz. Au.

Wie aus den angeführten Analysen hervorgeht, bestand also das durch Behandlung von Morphin mit überschüssigem Acetylchlorid erhaltene Ein-

wirkungsprodukt aus Diacetylmorphin. Dieses gab nachstehende Alkaloidreaktionen:

Konzentrierte Schwefelsäure löst es ohne Färbung, konzentrierte Salpetersäure löst es dagegen mit hellgelber, allmählich schön hellgrün und schliefslich wieder hellgelb werdender Farbe auf. Mit konzentrierter Schwefelsäure eine halbe Stunde lang auf 100° erhitzt, erzeugt es auf Zusatz einer Spur Salpetersäure eine blutrote Farbe. Mit Eisenchloridlösung giebt das Diacetylmorphin keine Färbung; Jodsäurelösung wird nicht reduziert.

Erdmann'sches Reagens löst das Diacetylmorphin mit schwach gelblicher, Vanadinschwefelsäure mit schwach rötlicher Farbe, die sehr beständig ist. Froehde's Reagens wird kirschrot gefärbt; die Farbe geht allmählich durch schmutzig Rot in Gelb über.

Verschiedene Versuche, durch Verseifen die Acetylgruppen abzuspalten und dann direkt zu bestimmen, lieferten sämtlich ein negatives Resultat.

Wie Wright und Becket[1] angeben, wird das Diacetylmorphin beim Kochen mit Wasser zersetzt. Bei den Untersuchungen, die ich hierüber anstellte, zeigte es sich, dafs durch das Kochen nur eine Acetylgruppe abgespalten wird, und α-Monoacetylmorphin entsteht. Letzteres kann leicht durch Zusatz von Salzsäure zu der eingeengten Lösung des Monoacetylmorphins in Gestalt des schwer löslichen Hydrochlorats erhalten werden.

Aus dem Diacetylmorphin läfst sich das α-Monoacetylmorphin auf diese Weise bei weitem bequemer darstellen, wie nach der Angabe von Wright und Becket[2] durch Erhitzen von Morphin mit zwei Teilen Eisessig.

Dafs das durch Kochen des Diacetylmorphins mit Wasser erhaltene Präparat ein Monoacetylmorphin, und zwar identisch war mit dem von Wright und Becket durch Erhitzen von einem Teil Morphin mit zwei Teilen Eisessig gewonnenen α-Monoacetylmorphin, ging erstens aus der Analyse des salzsauren Salzes und des Platinsalzes hervor, sodann auch aus der schweren Löslichkeit des salzsauren Salzes.

Bei der Wasserbestimmung des lufttrocknen Hydrochlorats verloren, bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet,

---

[1] Journ. Chem. Soc. 12, 1033.
[2] Journ. Chem. Soc. 12, 1033.

0,25 g 0,0334 g H_2O = 13,36 Proz. H_2O,

entsprechend einem Gehalt von 3 Molekülen Krystallwasser. Das Salz von der Zusammensetzung $C_{17}H_{18}(C_2H_3O)NO_3 . HCl + 3H_2O$ verlangt einen Verlust von 12,93 Proz. H_2O.

Dieser Krystallwassergehalt stimmt somit überein mit dem von Becket und Wright[1] gefundenen.

Die Verbrennung des wasserfreien Salzes im Sauerstoffstrome über Bleichromat mit vorgelegter reduzierter Kupferspirale ergab:

0,2166 g = 0,4956 CO_2 und 0,126 H_2O

entsprechend 62,4 Proz. C 6,46 Proz. H.

Die Formel $C_{17}H_{18}(C_2H_3O)NO_3HCl$ erfordert 62,72 Proz. C u. 6,05 Proz. H.

Das Platinsalz des α-Monoacetylmorphins stellte ich in der Weise dar, dafs ich die heifse Lösung des Hydrochlorats in überschüssige Platinchloridlösung hineingofs, und das ausgeschiedene amorphe Doppelsalz nach dem Erkalten und Absaugen der Mutterlauge mit wenig Wasser auswusch. Das Platinsalz war frei von Krystallwasser.

Bei einer Platinbestimmung des bei 100° getrockneten Salzes hinterliefsen

0,2488 g = 0,046 g Pt = 18,49 Proz. Pt.

Das Platinsalz von der Formel

$$[C_{17}H_{18}(C_2H_3O)NO_3,HCl]_2PtCl_4$$

verlangt 18,35 Proz. Pt.

In den ätherischen Mutterlaugen des Diacetylmorphins waren, wie auch Wright und Becket[2] angeben, kleine Mengen von α-Monoacetylmorphin enthalten, welches leicht durch Behandlung mit Salzsäure als schwerlösliches Hydrochlorat isoliert werden konnte.

Durch die geringe Löslichkeit, sowie durch eine Platinbestimmung des daraus dargestellten Platinsalzes wurde auch letzteres Präparat als α-Monoacetylmorphin charakterisiert, 0,3438 g = des Doppelsalzes geben 0,0628 g Pt = 18,3 Proz. Pt, statt 18,35 Proz. der Berechnung nach.

Das α-Monoacetylmorphin liefert folgende Reaktionen:

Konzentrierte Schwefelsäure giebt eine farblose, konzentrierte Salpetersäure eine blutrote, allmählich gelb werdende Lösung.

Mit konzentrierter Schwefelsäure eine halbe Stunde lang auf 100° erhitzt, giebt es auf Zusatz einer Spur Salpetersäure eine blutrote Färbung.

---

[1] Journ. Chem. Soc. 12, 1033.

[2] Journ. chem. Soc. 12, 1033.

Mit Eisenchloridlösung giebt das α-Monoacetylmorphin keine Färbung; Jodsäurelösung wird reduziert.

Erdmann'sches Reagens löst das α-Monoacetylmorphin mit gelblicher, Vanadinschwefelsäure mit unbestimmter Farbe, die von Rötlich durch Bläulich in Grünlich übergeht. Froehde's Reagens giebt eine schön violette Färbung, die schnell verschwindet, darauf bläulich und schliefslich gelb wird.

Die leichte Abspaltbarkeit der β-Acetylgruppe durch Kochen mit Wasser steht im Einklang mit den Angaben von Becket und Wright, nach denen das β-Monoacetylmorphin weniger beständig ist, wie das α-Monoacetylmorphin, was daraus hervorgeht, dafs die β-Acetylgruppe schon durch Ammoniak, sowie auch durch einen Überschufs von Salzsäure beim Stehen der betreffenden Lösungen abgespalten wird.

Behufs Darstellung des α-Monoacetylmorphins nach der von Becket und Wright angegebenen Methode kochte ich wasserfreies Morphin ca. 4 Stunden mit dem Doppelten seines Gewichts Eisessig in einem Kölbchen mit aufgesetztem Rückflufskühler. Das Einwirkungsprodukt löste ich in Wasser auf, setzte Ammoniak im Überschufs zu und schüttelte sodann mit Äther aus. Nach Becket und Wright sollen aus dieser ätherischen Lösung reichliche Mengen von Krystallen erhalten werden. Ich konnte jedoch nur eine ziemlich geringe Ausbeute erzielen.

Die nach dem Umkrystallisieren aus Äther erhaltenen feinen, säulenförmigen Krystalle waren wasserfrei. Den Schmelzpunkt derselben fand ich bei 187° liegend.

Um das β-Monoacetylmorphin, welches sich von der α-Verbindung hauptsächlich durch die äufserst leichte Löslichkeit seines Hydrochlorats unterscheidet, darzustellen, wurde nach Becket und Wright[1] wasserfreies Morphin mit Essigsäureanhydrid im molekularen Verhältnis ca. 5 Stunden auf 100° erhitzt, das Reaktionsprodukt sodann in Wasser gelöst und die freie Base mit Natriumcarbonat abgeschieden. Die Eigenschaften der durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Äther erhaltenen reinen Base stimmten mit den von Becket und Wright angegebenen überein. (Fortsetzung im Heft XI.)

[1] Journ. Chem. Soc. 12. 1033.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

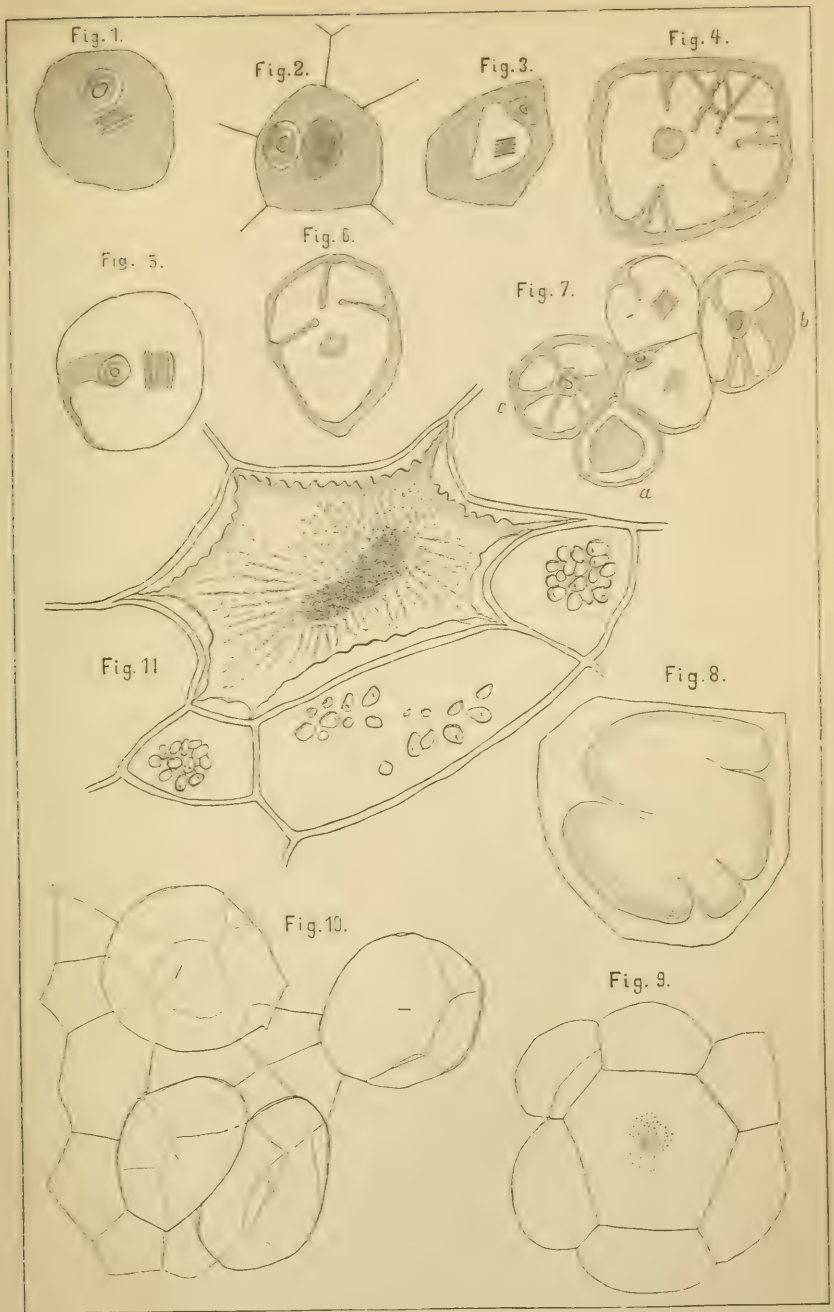


Fig. 1.
Fig. 2.
Fig. 3.
Fig. 4.
Fig. 5.
Fig. 6.
Fig. 7.
b
c
a
Fig. 11
Fig. 8.
Fig. 10.
Fig. 9.

Pharmacieschule Finstingen.

Prospecte und Lehrplan franco, gratis.

Den Herren Kollegen, mit denen wir noch nicht in Geschäftsverbindung stehen, halten wir unsere Fabrikate in

Göttinger Kindermehl

und

medicinischen Verbandstoffen

nach neuer Liste, die auf Verlangen gratis zugesandt wird, bestens empfohlen.

Faust & Schuster in Göttingen.

Unterzeichneter empfiehlt seine Buchdruckerei den Herren Apothekern zur Anfertigung von

Signaturen, Etiquetten,
(nach der Normaleintheilung),
— Rechnungen —

und sonstigen feinen Druckarbeiten bei billigster Berechnung. Preiscourant mit Muster steht jederzeit franco zu Diensten. Vertreter für Berlin Herr **CARL SIEVERS, Berlin O. 17, Madaistr. 8.** Auch sind **Journale** für 5 u. 10 Jahre, geb., sowie **Giftbücher,** geb., stets vorräthig.

J. B. DORN, Buchdruckerei, Kaufbeuren.

MENTHOLIN

wurde zuerst fabricirt und ist nur echt von

Otto Brosig,
LEIPZIG.

---

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämmtlicher Gefäße u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefäße. [1]

Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franko.

Warmbrunn, Quilitz & Co.

40. Rosenthalerstrasse 40.

BERLIN, C. [2]

Niederlage ihrer Glashüttenwerke und Dampfschleifereien.

Fabrik und Lager von Apparaten, Gefässen und Geräthen für Chemie, Physik, Pharmacie, Sanitätswesen etc.

Schriftmalerei und Emaillir-Anstalt. Mechanische Werkstätten.

Verlag von **Tausch & Grosse**, Halle a. S.

Anleitung zur Qualitativen Analyse [10]

von

Prof. Dr. Ernst Schmidt (Marburg).

3. vermehrte Aufl. 1890, geb. 2,40 Mk.

Archiv für Pharmacie

(Archiv des Apotheker-Vereins im nördl. Deutschland)

Bd. 1—67 inclus. der ganzen Folge billig zu kaufen gesucht. Offerten unter **Ph. 12** a. d. Centralbureau des Deutschen Apotheker-Vereins. [12]

[4] **Einwickelpapiere,**

eleg. Farben, 5 Ko. frei ℳ 5.

Oberwesel a. Rh. **Fr. Reusch.**

Rhein- und Moselweine,

eigenes Wachstum.

Extr. Filicis Ph. G. II.

Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders,

Blankenburg a. Harz. [5]

Verlag von J. Barth in Leipzig.

ELBS, Prof. Dr. K. **Die synthet. Darstellungsmethoden der Kohlenstoff-Verbindungen.** I. Band 1889. ℳ 7,50. — II. Band 1. Abth. (S. 1-178) soeben ausgegeben. Die 2. Abth. (Schluss d. Werks) erscheint um Neujahr. Preis des ganzen II. Bandes ℳ 9,50.

DRECHSEL, Prof. Dr. E. **Leitfaden in d. Studium d. chemischen Reactionen u. zur qualitat. Analyse.** 2. Aufl. Mit Spectraltafel, gebd. 1888. ℳ 3,—.

KOHLMANN-FRERICHS. **Rechentafeln zur quantit. Analyse.** (Höchst praktisch), br. ℳ 3,—, geb. ℳ 4,—.

FLEISCHER, Dr. E. **Die Titrirmethode als selbständ. quantitat. Analyse.** 3. Aufl. 1884. (Äquivalentformeln), br. ℳ 7,50. [11]

Bach & Riedel,

BERLIN S., Alexandrinenstr. 57.

Emailleschmelzerei u. Schriftmalerei.

FABRIK und LAGER

pharmaceut., chemischer, physikalischer Apparate, Geräthschaften u. Gefässe.

Vollständige Einrichtungen für Apotheken u. Laboratorien.

Ergänzung einzelner Standgefässe nach Muster. [3a]

Medicinglas in sauberer Arbeit.

Reelle Bedienung. — Solide Preise.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts,**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. Greiss in Berlin.

Band 228, Heft 11.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1890.

Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

Ausgegeben den 30. November.

INHALT.

Seite

W. Danckwortt, Über einige Derivate des Morphins (Schlufs) 579

Ernst Schmidt, Über Berberisalkaloide 596

Dr. Rudolf Gaze, Über Berberin und Hydroberberin . 604

(Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institute der Universität Marburg.)

Eingegangene Beiträge.

A. Tschirch, Über den Anbau der Arzneipflanzen in Deutschland.

R. Woy, Über das Massoyen, das Terpen des Massoyöles.

F. A. Flückiger, Über das Suberin und die Zellen des Korkes.

M. Pfrenger, Über die Bestandteile des Creolin-Pearson.

(Geschlossen den 25. XI. 1890.)

Diese Zeitschrift erscheint, in der Regel monatlich einmal, in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang ℳ 12,—.

Alle Beiträge für das **„Archiv"** sind an die

Archiv-Redaction

Herrn Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder Herrn Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig,

alle die Inserate u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das

Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins,

Berlin SW. 12, Zimmer-Strafse No. 3/4,

einzusenden.

Ich konnte das Präparat ebenfalls nur amorph erhalten. Das Hydrochlorat war in Wasser äufserst leicht löslich. Bei der Beobachtung des Schmelzpunktes zeigte es sich, dafs das β-Monoacetylmorphin schon gegen 180° zersetzt wird. Bei dieser Temperatur schmolz es zum kleinen Teil, vollständig aber erst unter Schwärzung bei ungefähr 230°.

Durch Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des β-Acetylmorphins in verdünnter Salzsäure stellte ich das Platinsalz dar. Dasselbe war amorph und frei von Krystallwasser.

Eine davon ausgeführte Platinbestimmung ergab:

0,2343 g = 0,0431 Pt. = 18,39 Proz. Pt. Das Doppelsalz von der Formel $[C_{17}H_{18}(C_2H_3O)NO_3HCl]_2PtCl_4$ erfordert 18,35 Proz. Pt.

Bei der Darstellung des β-Monoacetylmorphins soll nach Becket und Wright[1] ein drittes Isomeres, das γ-Monoacetylmorphin gebildet werden. Es gelang mir jedoch aus diesem Reaktionsprodukt aufser der β-Verbindung nur kleine Mengen der α-Verbindung, sowie von unverändertem Morphin und von Diacetylmorphin zu isolieren. Es war mir aber trotz wiederholtem Versuche nicht möglich, einen Körper von der gleichen Zusammensetzung, aber anderen Eigenschaften, wie sie dem α- und β-Monoacetylmorphin zukommen, das sogenannte γ-Monoacetylmorphin, zu erhalten.

Durch dieses Resultat der Untersuchung wird somit die Annahme, dafs nur zwei Monoacetylmorphine existieren, bestätigt. Wie schon erwähnt, steht dieses Ergebnis auch im Einklang mit den neueren Untersuchungen über die Molekulargröfse des Morphins, indem die Untersuchungen von Klobukow[2] über die Molekulardepression des Morphins ergaben, dafs letzterem die Formel $C_{17}H_{19}NO_3$ und nicht $C_{34}H_{38}N_2O_6$ zukommt.

Da ferner aus dem Verhalten des Morphins hervorgeht, dafs dasselbe zwei Hydroxylgruppen, und zwar eine Alkohol- und eine Phenolhydroxylgruppe enthält, das dritte Sauerstoffatom dagegen ein sogenanntes Brückensauerstoffatom ist, so ergiebt sich hieraus, dafs bei Annahme der einfachen Formel die Existenz von drei isomeren Monoacetylderivaten des Morphins überhaupt nicht möglich ist.

---

[1] Journ. Chem. Soc. 13. 312.

[2] Zeitschr. f. phys. Chem. III. 476.

Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Diacetylmorphin. Im Anschlufs an die vorstehenden Untersuchungen über die Acetylderivate des Morphins stellte ich einige Versuche darüber an, ob durch den Eintritt der beiden Acetylgruppen im Diacetylmorphin die Beständigkeit des Morphins in ähnlicher Weise erhöht wird, wie es beim Codeïn durch den Eintritt der Methylgruppe der Fall ist. Zu diesem Zweck versuchte ich zunächst in analoger Weise, wie es bei dem Codeïn möglich ist, aus dem Diacetylmorphin ein Nitroderivat darzustellen.

Nach den Angaben von Anderson[1] wird durch die Einwirkung von stark verdünnter Salpetersäure auf Codeïn ein Nitrocodeïn erhalten. Er hatte dasselbe in der Weise dargestellt, dafs er erwärmter Salpetersäure von 1,06 spez. Gewicht fein zerriebenes Codeïn zusetzte und dann noch einige Minuten gelinde erwärmte. Darauf versetzte er eine Probe der Lösung mit Ammoniak, um zu sehen, ob ein Niederschlag entstand und setzte dann das Erwärmen noch so lange fort, bis der in einer Probe durch Ammoniak erzeugte Niederschlag nicht mehr zunahm. Der hierauf in der Gesamtflüssigkeit durch überschüssiges Ammoniak erzeugte Niederschlag bestand aus Nitrocodeïn.

Ich verfuhr in ganz analoger Weise mit dem Diacetylmorphin. Bei den verschiedenen Proben, die ich anstellte, gelang es mir jedoch nicht, das gewünschte Einwirkungsprodukt zu erhalten. Auch bei möglichst niedriger Temperatur und ganz kurzer Einwirkungsdauer erhielt ich meist nur dunkel gefärbte Produkte.

Einwirkung von Brom auf Diacetylmorphin. Um ein Bromsubstitutionsprodukt des Diacetylmorphins zu erhalten, verfuhr ich in der Weise, dafs ich letzteres in Chloroform löste und hierzu so lange von einer Lösung von Brom in Chloroform zufügte, bis nach dem Umschütteln ein starker Bromgeruch zu bemerken war. Durch Schichten mit Äther gelang es mir nach einiger Zeit, Krystalle zu erhalten.

Bei mehreren Proben, die ich dargestellt hatte, zeigte es sich aber, dafs dieselben kein einheitliches Produkt von konstanter Zusammensetzung waren, sondern jedenfalls aus bromwasserstoffsauren Bromsubstitutionsprodukten von wechselndem Bromgehalt bestanden.

Von zwei verschiedenen, bis zum konstanten Gewicht getrockneten Proben führte ich je eine Brombestimmung nach der Carius'schen

[1] Annalen 77, 358.

Methode und eine durch direkte Fällung mit Silbernitrat aus und erhielt dabei die folgenden stark von einander abweichenden Zahlen:

Ia. nach Carius:
0,2399 g gaben 0,1481 g AgBr = 0,063 Br = 26,26 Proz. Br,
b. direkt:
0,2218 g gaben 0,0653 g AgBr = 0,0278 Br = 12,52 Proz. Br,
IIa. nach Carius:
0,2502 g gaben 0,1753 g AgBr = 0,0746 Br = 29,81 Proz. Br,
b. direkt:
0,1924 g gaben 0,0598 g AgBr = 0,0254 Br. = 13,2 Proz. Br.

Wie aus diesem Verhalten des Diacetylmorphins gegen Salpetersäure und Brom hervorgeht, wurde die Erwartung, durch den Eintritt der Acetylgruppen in das Morphin die Beständigkeit des letzteren in analoger Weise erhöht zu sehen, wie es durch den Eintritt der Methylgruppe beim Codeïn der Fall ist, nicht erfüllt.

II. Über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Morphin.

Wenn in dem Morphinmolekül, wie oben angeführt, nur zwei Hydroxylgruppen vorhanden sind, so steht hiermit die Angabe von Polstorff[1], nach der durch Einwirkung von überschüssigem Benzoylchlorid auf Morphin ein Tribenzoylmorphin entstehen soll, im Widerspruch. Dieser Behauptung Polstorff's stehen daher auch bereits die Angaben von Wright und Rennie[2] gegenüber, nach denen aus dem Morphin nur ein Dibenzoylmorphin erhalten werden kann.

In Erwägung der bestimmten Angaben, welche Polstorff über das Tribenzoylmorphin macht, schien es jedoch nicht ohne Interesse zu sein, die bezüglichen Versuche, im Anschlufs an die vorstehenden, nochmals zu wiederholen. — Wasserfreies Morphin wurde zu diesem Zwecke mit der doppelten Gewichtsmenge Benzoylchlorid im zugeschmolzenen Glasrohre ca. 4 Stunden auf 100° bis 110° erhitzt. Es resultierte hierbei eine gelblich gefärbte, klare, vollständig homogene, in der Wärme dickflüssige Masse. Letztere nahm ich mit so viel heifsem Wasser auf, bis ich eine klare Lösung erhielt. Nachdem diese Lösung mit Ammoniak in geringem Überschufs versetzt war, wurde sie eine Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden

[1] Polstorff. Ber. XIII, 98.
[2] Chem. Soc. Journ. 37, 610.

war. Am Boden und an den Wandungen des Gefäfses setzten sich alsbald etwas grau gefärbte, krümliche Massen ab. Diese wurden abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und dann aus heifsem Alkohol umkrystallisiert. Ich erhielt hierdurch ziemlich reichliche Mengen von feinen weifsen Krystallen, die jedoch einen schwachen Strich ins Rötliche zeigten, den sie auch bei wiederholtem Umkrystallisieren nicht verloren. Grofse säulenförmige Krystalle, wie Polstorff angiebt, konnte ich aus Alkohol nicht erhalten. Bei Versuchen mit anderen Lösungsmitteln erwies sich der Essigäther als das geeignetste, denn erstens löste sich die Verbindung mit ziemlicher Leichtigkeit darin auf und zweitens wurden daraus auch sehr gut ausgebildete Krystalle, bedeutend besser wie aus Alkohol, gewonnen.

Von den so erhaltenen lufttrockenen Krystallen bestimmte ich zunächst den Schmelzpunkt, den ich bei 190° liegend fand. Polstorff giebt 186° an. Beim Trocknen der Krystalle bei 100° erwiesen sie sich als frei von Krystallwasser.

Von der bei 100° getrockneten Substanz führte ich zunächst mehrere Elementaranalysen aus und erhielt dabei folgende Resultate:

I. 0,3127 g = 0,8602 CO_2 und 0,1566 H_2O,
II. 0,3194 g = 0,8778 CO_2 und 0,1668 H_2O,
III. 0,2706 g = 0,7471 CO_2 und 0,1351 H_2O.

Bei der nach Kjeldahl ausgeführten Stickstoffbestimmung verbrauchte das aus 0,264 g Substanz gebildete Ammoniak 5,2 ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäure zur Neutralisation, entsprechend 0,00728 g N.

Es wurden also gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C	75,02	74,95	75,29	— Proz.
H	5,56	5,8	5,54	— „
N	—	—	—	2,75 „

Der Berechnung nach erfordert die Formel

	$C_{17}H_{16}(C_7H_5O)_3NO_3$:	$C_{17}H_{17}(C_7H_5O)_2NO_3$:
C	76,38	75,45 Proz.
H	5,19	5,47 „
N	2,34	2,84 „

Nach den gefundenen Resultaten ist die untersuchte Verbindung also als Dibenzoylmorphin anzusehen.

Um die so erhaltenen Daten zu kontrollieren, beziehungsweise weiter zu bestätigen, versuchte ich, das Platinsalz darzustellen, um weiterhin auch dieses zu analysieren.

Zu diesem Zweck verfuhr ich zunächst in der Weise, dafs ich die fein zerriebenen Krystalle in heifser, sehr stark verdünnter Salzsäure löste und diese noch heifse, sehr verdünnte Lösung, bevor das sehr schwer lösliche salzsaure Salz anfing, sich wieder auszuscheiden, mit Platinchlorid versetzte.

Da es bei dieser Bereitungsweise immerhin möglich war, dafs sich zugleich mit dem Platinsalz etwas von dem schwer löslichen salzsauren Salz oder gar unverändertes Dibenzoylmorphin mit ausschied — auf letzteren Punkt werde ich weiter unten zurückkommen —, so versuchte ich das Platinsalz auch noch auf andere Weise darzustellen. Bei einer Probe gofs ich die kochend heifse Lösung des salzsauren Salzes in die überschüssige, ebenfalls heifse Platinchloridlösung hinein. Eine dritte Probe bereitete ich in der Weise, dafs ich das benzoylierte Morphin in salzsäurehaltigem Alkohol löste und diese Lösung der überschüssigen Platinchloridlösung zufügte.

Nach dem Absetzen und Erkalten sog ich die Flüssigkeiten von den ausgeschiedenen Doppelsalzen möglichst ab und wusch letztere mit wenig Wasser aus. Die auf diese drei verschiedenen Arten bereiteten, lufttrockenen Platinsalze zeigten sich frei von Krystallwasser.

Von jeder der drei bei 100° völlig getrockneten Proben wurden zunächst je zwei Platinbestimmungen ausgeführt und dabei folgende Zahlen erhalten:

Ia. 0,3227 g = 0,0448 g Pt,
b. 0,3457 g = 0,0479 g Pt,
IIa. 0,2024 g = 0,0279 g Pt,
b. 0,1635 g = 0,0227 g Pt,
IIIa. 0,264 g = 0,0364 g Pt,
b. 0,2834 g = 0,0392 g Pt.

Es wurden also gefunden:

Ia.	Ib.	IIa.	IIb.	IIIa.	IIIb.
13,88	13,86	13,78	13,88	13,79	13,83 Proz. Pt.

Von dem in alkoholischer Lösung gefällten Salz führte ich dann noch eine Verbrennung mit Bleichromat im Sauerstoffstrome aus, und zwar mit folgendem Ergebnis:

0,2608 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,5075 CO_2 = 53,07 Proz. C und 0,0938 H_2O = 4,00 Proz. H.

Die Formel $[C_{17}H_{16}(C_7H_5O)_3NO_3HCl]_2PtCl_4$ erfordert:

C 56,87 Proz.
H 3,99 „
Pt 12,13 „

Die Formel $[C_{17}H_{17}(C_7H_5O)_2NO_3HCl]_2PtCl_4$ verlangt dagegen:

C	53,31 Proz.
H	4,01 „
Pt	13,93 „

Wie aus dem Angeführten hervorgeht, stehen also die Resultate, welche die Analyse des Platinsalzes lieferte, vollständig mit den aus der Analyse der freien Base erhaltenen im Einklang, und ist demnach der fraglichen Verbindung die Formel des Dibenzoylmorphins, $C_{17}H_{17}(C_7H_5O)_2NO_3$, zuzuerteilen.

Bei Versuchen, welche gelegentlich der Darstellung des Platinsalzes über die Löslichkeit des Dibenzoylmorphins in Salzsäure angestellt wurden, zeigte sich, dafs dasselbe, genügend fein zerrieben, sich mit ziemlicher Leichtigkeit in heifser, sehr stark verdünnter Salzsäure löste. Beim Erkalten dieser Lösungen scheiden sich allmählich, auf Zusatz von Salzsäure dagegen sofort reichliche Mengen von amorphen Flocken aus.

Nach den Angaben von Polstorff[1] soll sich die von ihm als Tribenzoylmorphin bezeichnete Verbindung nur zum Teil in heifser Salzsäure lösen, um sich beim Erkalten unverändert wieder auszuscheiden, und soll sich nach ihm auch kein salzsaures Salz erhalten lassen. Als ich nun, um zu sehen, ob die von mir erhaltenen Niederschläge auch aus der freien Base beständen, dieselben auf dem Filter sammelte und mit Wasser auswusch, lösten sich dieselben dabei langsam bis auf Spuren auf; demnach konnten sie nicht aus der reinen Base bestehen, da diese vollständig unlöslich in Wasser ist. Um zu konstatieren, ob doch, wie wohl anzunehmen, ein salzsaures Salz vorlag, stellte ich auf oben angegebene Weise zwei Präparate dar und führte zwei Chlorbestimmungen davon aus.

Die mit wenig Wasser ausgewaschenen Niederschläge wurden erst an der Luft und dann im Trockenschrank bei 100° völlig ausgetrocknet, wobei schwach durchscheinende, allmählich etwas gelblich werdende, amorphe Massen zurückblieben.

Die hiervon ausgeführten Chlorbestimmungen ergaben:

I. 0,187 g = 0,045 Ag Cl = 5,93 Proz. Cl,
II. 0,2125 g = 0,0535 Ag Cl = 6,23 Proz. Cl.

Die Formel $C_{17}H_{17}(C_7H_5O)_2NO_3HCl$ erfordert 6,7 Proz. Cl.

---

[1] Ber. XIII, 98.

Die erhaltenen Werte stimmen zwar nicht vollständig mit dem berechneten überein, sie nähern sich denselben aber doch soweit, dafs wohl mit ziemlicher Bestimmtheit anzunehmen ist, dafs es sich in der vorliegenden Verbindung um das salzsaure Salz handelt, welches vielleicht noch durch geringe Mengen mit ausgeschiedener freier Base verunreinigt ist.

Die basischen Eigenschaften des Morphins sind somit durch den Eintritt der beiden Benzoylgruppen zwar abgeschwächt, jedoch, entgegen den Angaben von Polstorff, nicht aufgehoben.

Versuche, durch Kochen des Dibenzoylmorphins mit Wasser ein Monobenzoylmorphin darzustellen, ergaben ein negatives Resultat. Während das Diacetylmorphin beim Kochen mit Wasser eine Acetylgruppe abspaltet und so auf diese Weise mit Leichtigkeit ein Monoacetylmorphin erhalten werden kann, erweist sich das Dibenzoylmorphin bei weitem beständiger, indem selbst bei mehrtägigem Kochen mit gröfseren Mengen Wassers nur Spuren in Lösung gehen, die Hauptmenge dagegen vollständig unverändert bleibt.

Bei Gelegenheit dieser Versuche fand ich, dafs durch Kochen mit Wasser der schwache Stich ins Rötliche, den die Dibenzoylmorphinkrystalle auch bei häufigerem Umkrystallisieren nicht verloren, zu beseitigen war, auf diese Weise also ein reinweifses Präparat erhalten werden kann.

Durch konzentrierte Schwefelsäure wird das Dibenzoylmorphin leicht verseift. Löst man dasselbe darin auf, so scheiden sich nach einiger Zeit gut ausgebildete Krystalle von reiner Benzoesäure aus, während gleichzeitig Apomorphin gebildet wird.

Das Dibenzoylmorphin giebt nachfolgende Alkaloidreaktionen:

Konzentrierte Schwefelsäure sowie Salpetersäure werden nicht gefärbt. Mit konzentrierter Schwefelsäure eine halbe Stunde lang auf 100° erhitzt, giebt das Dibenzoylmorphin auf Zusatz einer Spur Salpetersäure, infolge der Bildung von Apomorphin, eine blutrote Farbe. Durch Zusatz von Eisenchloridlösung wird keine Färbung hervorgerufen; Jodsäurelösung wird nicht reduziert. Froehde's Reagens giebt eine schön purpurrote, allmählich heller werdende, schliefslich in Gelb übergehende Färbung, Vanadinschwefelsäure eine schwach rötliche, sehr beständige Färbung; Erdmann'sches Reagens wird nur gelblich gefärbt.

Durch die Resultate der vorstehenden Untersuchung, aus denen hervorgeht, dafs ein Tribenzoylmorphin nicht existiert, wird das Vorhandensein von nur zwei Hydroxylgruppen im Morphin weiter bestätigt.

III. Über die Einwirkung des Acetylchlorids auf Oxydimorphin.

Im Anschlufs an seine Untersuchungen über die Bildung des Oxydimorphins giebt Polstorff[1] auch an, dafs er versucht habe, in ähnlicher Weise, wie auf das Morphin, Benzoylchlorid auch auf das Oxydimorphin einwirken zu lassen, um aus der Anzahl der eingetretenen Benzoylgruppen ersehen zu können, ob die bei Bildung des Oxydimorphins ausgetretenen Wasserstoffatome aus Hydroxylgruppen oder Kohlenwasserstoffkomplexen herrühren. Polstorff hat bei diesen Versuchen aber nicht das gewünschte Einwirkungsprodukt erzielen können. Bei 100° erfolgt nach Angaben dieses Forschers gar keine Einwirkung, während bei höherer Temperatur (bis zu 125°) Zersetzungsprodukte entstehen sollen, aus welchen kein einheitlicher Körper abgeschieden werden konnte.

Da es nach diesen Angaben den Anschein gewinnt, als ob Säurechloride auf Oxydimorphin überhaupt nicht acidilierend einwirken, so schien hierin ein wesentlicher Unterschied zwischen Morphin und Oxydimorphin obzuwalten. Letzteres mufs jedoch befremden, wenn man erwägt, dafs Morphin mit Leichtigkeit unter diesen Bedingungen in Diacidylderivate übergeführt und auch Pseudomorphin, welches mit dem Oxydimorphin identisch ist, nach den Versuchen von Hesse durch Essigsäureanhydrid in ein Diacetylprodukt verwandelt wird. Ich habe daher, in Anschlufs an die Versuche über Einwirkung von Acetylchlorid auf Morphin, Acetylchlorid auch auf Oxydimorphin einwirken lassen.

Als Ausgangsmaterial für diese Untersuchungen stellte ich Oxydimorphin auf die von Polstorff[2] angegebene Weise durch Behandlung von Morphin mit Kalilauge und Kaliumferricyanid in molekularen Mengen, wie sie nach folgender Gleichung erforderlich sind, dar:

$$2C_{17}H_{19}NO_3 + 2KOH + 2K_3Fe(CN)_6 = 2H_2O + 2K_4Fe(CN)_6 + \begin{matrix} C_{17}H_{18}NO_3 \\ | \\ C_{17}H_{18}NO_3 \end{matrix}$$

[1] Polstorff, Ber. d. d. Chem. Ges. XIII, p. 86.
[2] Polstorf Ber. d. d. Chem. Ges. XIII, p. 86.

Das auf obige Weise erhaltene Oxydimorphin erhitzte ich mit der mehrfachen Menge Acetylchlorid in einem Kölbchen mit aufgesetztem Rückflufskühler ca. 5 Stunden lang auf dem Wasserbade. Es resultierte hierbei auch nach längerem Stehen keine klare, homogene Flüssigkeit, sondern eine gelbliche krümliche Masse. Diese löste ich, nachdem das überschüssige Acetylchlorid abdestilliert war, in einer gröfseren Menge Wasser auf und setzte dann so viel Natriumcarbonatlösung zu, bis keine Fällung mehr eintrat. Nach dem Absetzen wurde der entstandene Niederschlag gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

Das so erhaltene, noch gelb gefärbte Präparat versuchte ich nun durch Umkrystallisieren aus Alkohol zu reinigen, jedoch mit negativem Erfolg. Bessere Resultate lieferte der Versuch mit Äther, wovon jedoch ziemlich grofse Mengen zur Lösung erforderlich waren. Konnten auch aus Äther keine gut ausgebildeten Krystalle erzielt werden, so resultierte doch das Reaktionsprodukt in krystallinischen, nur sehr schwach gelb gefärbten Krusten.

Hiervon bestimmte ich zunächst den Schmelzpunkt. Die Substanz fing bei ca. 200° an sich allmählich dunkler zu färben, um zwischen 250° und 255° unter Zersetzung zu schmelzen.

Zwei Proben des lufttrockenen Präparates, bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, verloren:

I. 0,2785 g Substanz 0,0305 g = 10,95 Proz.,
II. 0,2228 g „ 0,0232 g = 10,41 Proz.

Diese Zahlen weisen auf einen Krystallwassergehalt von 5 Molekülen hin. Der Berechnung nach würde ein solcher unter Annahme der Formel $C_{34}H_{32}(C_2H_3O)_4N_2O_6 + 5H_2O$ einen Verlust von 10,89 Proz. verlangen.

Von der bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz führte ich zwei Verbrennungen über Kupferoxyd im Sauerstoffstrome mit vorgelegter reduzierter Kupferspirale aus und erhielt dabei folgende Resultate:

I. 0,248 g gaben 0,6209 g CO_2 und 0,1324 H_2O,
II. 0,1996 g gaben 0,4992 g CO_2 und 0,1115 g H_2O.

Es wurden also gefunden:

	I.	II.
C	68,28 Proz.	68,21 Proz.
H	5,93 Proz.	6,21 Proz.

Diese Prozentzahlen entsprechen einem Tetraacetyloxydimorphin von der Formel:

$$C_{17}H_{16}(C_2H_3O)_2NO_3$$
$$|$$
$$C_{17}H_{16}(C_2H_3O)_2NO_3,$$

welches der Berechnung nach verlangen würde:

C 68,47 Proz.,
H 5,97 Proz.

Zur Kontrolle dieser Resultate wurde hierauf zunächst durch Auflösen in heifser verdünnter Salzsäure das in der Kälte ziemlich schwer lösliche salzsaure Salz dargestellt, um auch dieses der Analyse zu unterwerfen.

Zwei Wasserbestimmungen des lufttrockenen Salzes ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1782 g verloren 0,014 g = 7,85 Proz.,
II. 0,2865 g „ 0,0229 g = 7,99 Proz.,

entsprechend einem Krystallwassergehalt von 4 Molekülen, welcher unter Annahme der Formel $C_{34}H_{32}(C_2H_3O)_4N_2O_6$, $2HCl + 4H_2O$, theoretisch 8,17 Proz. Verlust verlangen würde.

Die Elementaranalyse des über Bleichromat im Sauerstoffstrome, mit vorgelegter reduzierter Kupferspirale verbrannten wasserfreien Salzes hatte folgendes Ergebnis:

0,2636 g gaben 0,5992 g CO_2 und 0,1434 g H_2O.

Bei einer von dem bis zum konstanten Gewicht getrockneten Salz ausgeführten Chlorbestimmung gaben:

0,1642 g = 0,0596 g AgCl = 0,01474 Cl.

Es wurden demnach gefunden:

	I.	II.
C	61,99 Proz.	—
H	6,04 Proz.	—
Cl	—	8,97 Proz.

Der Berechnung nach verlangt das Salz von der Formel:

$$C_{17}H_{16}(C_2H_3O)_2NO_3HCl$$
$$|$$
$$C_{17}H_{16}(C_2H_3O)_2NO_3HCl$$

C 62,29 Proz.,
H 5,69 Proz.,
Cl 8,77 Proz.

Bei der weiterhin vorgenommenen Darstellung des Platinsalzes durch Zufügung von überschüssigem Platinchlorid zu der salzsauren Lösung des Tetraacetyloxydimorphins und Auswaschen des gebildeten Doppelsalzes mit wenig Wasser wurde ein Doppelsalz mit 6 Molekülen Krystallwasser erhalten.

Bei zwei Wasserbestimmungen ergaben:

I. 0,2233 g einen Verlust von 0,0184 g = 8,24 Proz.,
II. 0,2315 g „ „ „ 0,0198 g = 8,54 Proz.;

verlangen würden 6 Moleküle nach der Formel:

$$C_{34}H_{32}(C_2H_3O)_4N_2O_6 2HClPtCl_4 + 6H_2O$$

einen Verlust von 8,61 Proz.

Von dem bis zum konstanten Gewicht getrockneten Doppelsalz wurden zwei Platinbestimmungen ausgeführt. Es hinterliefsen

I. 0,2049 g Substanz 0,0347 g Pt,
II. 0,2117 g „ 0,0361 g Pt.

Gefunden wurden danach:

	I.	II.
Pt	16,93 Proz.	17,05 Proz.

berechnet für die Formel

$$C_{34}H_{32}(C_2H_3O)_4N_2O_6H_2Cl_2PtCl_4$$

Pt 16,98 Proz.

Im Anschlufs an diese Analysen führte ich mit dem acetylierten Oxydimorphin noch verschiedene Alkaloidreaktionen aus.

Mit konzentrierter Schwefelsäure giebt dasselbe eine grünliche, schnell blaugrün und darauf intensiv blau werdende Färbung, die sehr beständig ist. Die Lösung in konzentrierter Salpetersäure ist schwach orangefarben. Mit konzentrierter Schwefelsäure eine halbe Stunde lang auf 100° erhitzt, giebt es nach Zusatz einer Spur Salpetersäure eine braunrote Färbung. Durch Eisenchloridlösung wird es nicht gefärbt. Jodsäurelösung wird nicht reduziert.

Erdmann'sches Reagens löst das Tetraacetyloxydimorphin mit bräunlicher, allmählich blaugrün werdender Farbe; Froehde's Reagens mit violetter, allmählich tiefblau werdender, sehr langsam in blaugrün übergehender Farbe, welch letztere sehr beständig ist.

Vanadinschwefelsäure giebt eine schnell durch rötlichgelb und grün in blau übergehende, bei längerem Stehen wieder grünlich-gelb werdende Lösung.

Wie aus den übereinstimmenden Resultaten, welche die Analysen sowohl der freien Base, wie des salzsauren und des Platinsalzes lieferten, hervorgeht, wird durch die Einwirkung von überschüssigem Acetylchlorid auf Oxydimorphin ein gut charakterisiertes Tetraacetyloxydimorphin erhalten.

Bei seinen Untersuchungen über das Pseudomorphin, welches identisch ist mit dem Oxydimorphin, hat Hesse[1] durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid ein Diacetylpseudomorphin erhalten, dessen Analyse genau übereinstimmt mit der Analyse des von mir dargestellten Tetraacetyloxydimorphins. Verschieden ist aber der Krystallwassergehalt des Hesse'schen Präparats von dem meinigen. Das Präparat Hesse's enthält bei verdoppelter Formel 8 Moleküle Krystallwasser, während ich nur 5 Moleküle gefunden habe.

Die Analysen des Platinsalzes dagegen stimmen auch in betreff des Krystallwassergehalts überein, so dafs es wohl keinem Zweifel unterliegt, dafs das durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Oxydimorphin erhaltene Tetraacetylderivat identisch ist mit dem von Hesse aus Pseudomorphin und Essigsäureanhydrid dargestellten Körper.

Durch den Eintritt der vier Acetylgruppen wird also bewiesen, dafs in dem Oxydimorphin, wie bereits Hesse (l. c.) hervorhebt, die vier Hydroxylgruppen noch intakt vorhanden sind, das aus dem Morphinmolekül ausgetretene Wasserstoffatom demnach nicht aus einer Hydroxylgruppe herrühren kann, sondern aus einem Kohlenwasserstoffkomplex ausgetreten sein mufs.

IV. Über die Einwirkung von Acetylchlorid auf Apomorphin.

Um festzustellen, ob bei der Bildung des Apomorphins aus dem Morphin durch Austritt eines Moleküls Wasser die beiden im Morphin vorhandenen Hydroxylgruppen intakt bleiben, oder die beiden ausgetretenen Wasserstoffatome aus den Hydroxylgruppen herrühren, liefs ich überschüssiges Acetylchlorid auf Apomorphin einwirken, um aus der Anzahl der in das Apomorphinmolekül eingetretenen Acetylgruppen auf die Zahl der noch in demselben vorhandenen Hydroxylgruppen schliefsen zu können.

Wegen der aufserordentlich leichten Zersetzbarkeit des Apomorphins und der damit verbundenen Schwierigkeit dasselbe rein zu erhalten wurde als Ausgangsmaterial für diese Versuche nicht die freie Base, sondern das salzsaure Salz benutzt. Zunächst wurde eine Probe nur mit einer kleinen Menge angestellt. Ca. 1 g salzsaures Apomorphin, wurde zu diesem Zwecke mit der sechs- bis achtfachen Menge Acetyl-

[1] Annalen 222, 245.

chlorid auf dem Wasserbade in einem Kölbchen mit aufgesetztem Rückflufskühler ungefähr 6 Stunden erhitzt. Nach dieser Zeit war das Apomorphin noch nicht gelöst; es war noch keine homogene klare Masse, wie sie bei der Einwirkung des Acetylchlorids auf Morphin entsteht, gebildet worden, sondern das Reaktionsprodukt bestand aus einer gelblichbraunen Flüssigkeit mit einem weifslichen Bodensatz. Das gut verschlossene Kölbchen liefs ich nun zunächst unter bisweiligem Umschütteln einige Zeit stehen, um zu sehen, ob vielleicht bei längerer Einwirkung eine Lösung zu erzielen war. Nach 4 Tagen war dieses in der That der Fall, und bestand der Inhalt des Kölbchens aus einer vollständig klaren, bräunlichen Flüssigkeit. Nachdem das überschüssige Acetylchlorid abdestilliert war, wurde der Rückstand in Alkohol gelöst und mit Äther geschichtet. Nach längerem Stehen schieden sich ziemlich reichliche Mengen von warzenförmig gruppierten, etwas grau gefärbten Krystallen aus. Diese wurden gesammelt und aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert. Es resultierten hierbei fast vollständig weifse, nadelförmige Krystalle.

Um zunächst einen Anhaltspunkt über die Art der Einwirkung des Acetylchlorids zu gewinnen, versuchte ich aus einem Teil der gewonnenen Krystalle das Platinsalz darzustellen. Ich löste dieselben zu diesem Zwecke in ziemlich viel heifsem salzsäurehaltigem Wasser auf, fügte darauf nach dem völligen Erkalten Platinchlorid zu und filtrierte den entstandenen Niederschlag sofort ab. Nachdem das erhaltene Doppelsalz noch mit wenig Wasser ausgewaschen und zwischen Fliefspapier gepreſst war, wurde es erst im Exsiccator, dann im Trockenschrank bei mäfsiger und zuletzt bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Bei einer anderen Probe zeigte es sich, dafs das Platinsalz, so lange es noch ziemlich viel Wasser enthielt, bei 100° zersetzt wurde, während es, längere Zeit erst bei mäfsiger Wärme getrocknet, bei 100° unverändert blieb.

Von dem bis zum konstanten Gewicht getrockneten Doppelsalz führte ich eine Platinbestimmung aus.

0,15 g gaben 0,0286 Pt = 19,07 Proz. Pt,

woraus zu schliefsen war, dafs jedenfalls eine Acetylgruppe in das Apomorphin eingetreten war, da das Monoacetylapomorphinplatinchlorid einen Gehalt von 18,93 Proz. Pt erfordert, das unveränderte Apomorphin dagegen überhaupt kein Platinsalz liefert.

Aus dem Reste des salzsauren Salzes versuchte ich durch Fällen mit Ammoniak die freie Base darzustellen. Ich erhielt hierbei einen anfangs rein weifsen Niederschlag, der sich aber beim Abfiltrieren und Trocknen mehr und mehr blaugrün färbte, sich also als ebenso unbeständig, wie das reine Apomorphin erwies.

Es wurden daher Versuche angestellt, ob es nicht möglich sei, die Base durch Umkrystallisation zu reinigen. Die verschiedensten Lösungsmittel lieferten aber ein negatives Resultat. Alkohol gab eine schön blaue, Essigäther und Äther eine rötlich-violette, Chloroform eine bläulich-violette, beim Stehen an der Luft grün werdende Lösung, aus der keine Krystalle erhalten werden konnten.

Nachdem sich also, wie aus dem Angeführten hervorgeht, nur die Möglichkeit gezeigt hatte, ein gut krystallisierendes direktes Einwirkungsprodukt des Acetylchlorids zu erhalten, wurde der Versuch mit einer gröfseren Menge Apomorphin wiederholt.

Ich verfuhr hierbei anfangs wie bei der ersten Probe, nur setzte ich dieses Mal das Erhitzen zwei Tage lang fort, um zu sehen, ob nicht hierdurch vielleicht schon direkt eine vollständige Lösung zu erzielen war. Der Inhalt des Kölbchens zeigte aber nach dieser Zeit noch dieselbe Beschaffenheit, wie nach den ersten 6 Stunden des Erhitzens: es war immer noch eine bräunliche Flüssigkeit mit einem weifslichen Bodensatz vorhanden. Ich liefs nun den gut verschlossenen Kolben unter häufigerem Umschütteln wieder so lange stehen, bis der Inhalt vollständig homogen geworden war, was bei der gröfseren Menge erst nach acht Tagen der Fall war.

Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Acetylchlorids krystallisierte ich dieses Mal den Rückstand direkt aus verdünnter Salzsäure um. Ich erhielt hierbei zwar sehr schön ausgebildete, aber stark bräunlich gefärbte Krystalle, die auch bei wiederholtem Umkrystallisieren nicht viel heller wurden; daher versuchte ich die Reinigung wieder durch Schichten der alkoholischen Lösung mit Äther. Diesmal konnte ich aber auch auf diese Weise keine Krystalle von der gewünschten Reinheit erzielen, was mir jedoch endlich durch mehrmaliges Umkrystallisieren derselben aus salzsäurehaltigem Alkohol gelang.

Die lufttrockenen Krystalle wurden zunächst auf ihren Gehalt an Krystallwasser untersucht. Wie das Platinsalz wurde auch das salzsaure Salz, wenn es sofort auf 100° erhitzt wurde, zersetzt, wogegen es, anfangs bei gelinder Wärme getrocknet, bei 100° unverändert blieb.

Ich trocknete also zwei Proben erst längere Zeit bei 50 bis 60° und dann bei 100° bis zum konstanten Gewicht. Es verloren:

I. 0,2469 g 0,007 H_2O, entsprechend 2,83 Proz. H_2O
II. 0,2584 g 0,0062 H_2O, entsprechend 2,4 Proz H_2O.

Diese Resultate weisen auf einen Krystallwassergehalt von einem halben Molekül hin; ein solcher würde der Berechnung nach 2,47 Proz. H_2O verlangen.

Hierauf wurde von dem bis zum konstanten Gewicht getrockneten Salz eine Verbrennung im Sauerstoffstrome mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale ausgeführt, und zwar mit folgendem Ergebnis:

0,2522 g gaben 0,6104 CO_2 und 0,1357 H_2O.

Das Chlor versuchte ich zunächst direkt durch Fällung mit Silbernitrat zu bestimmen. Es zeigte sich aber, dafs letzteres hierbei sehr energisch reduziert wurde, sich also auf diese Weise die Bestimmung nicht ausführen liefs. Bei einer daraufhin nach der Carius'schen Methode von dem wasserfreien Salz ausgeführten Chlorbestimmung gaben:

0,2118 g Substanz 0,091 g AgCl = 0,0225 Cl.

Es wurden demnach gefunden:

C 66,00 Proz.
H 5,97 Proz.
Cl 10,62 Proz.

Die erhaltenen Zahlen entsprechen einem salzsauren Monoacetylapomorphin von der Formel $C_{17}H_{16}(C_2H_3O)NO_2HCl$, welches der Berechnung nach erfordern würde:

C 65,99 Proz.
H 5,79 Proz.
Cl 10,27 Proz.

Ein Versuch, eine etwas gröfsere Menge des Platinsalzes darzustellen, mifsglückte, da das Doppelsalz in feuchtem Zustande sehr leicht verändert wird, und es daher nicht gelang, dasselbe schnell genug abzusaugen und zu trocknen. Bei zwei davon ausgeführten Platinbestimmungen erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,1093 g = 0,0213 g Pt = 19,48 Proz. Pt
II. 0,1505 g = 0,0293 g Pt = 19,53 Proz. Pt;

da 18,93 Proz. Pt der Berechnung nach erforderlich sind, wurde also über $^1/_2$ Proz. Pt zu viel gefunden.

Ich stellte daraufhin noch mehrere Versuche mit ganz kleinen Mengen des Salzes an, indem ich darauf Bedacht nahm das gefällte Doppelsalz möglichst schnell und möglichst vollkommen von der Mutterlauge zu befreien und so rasch als möglich zu trocknen. Auf diese Weise gelang es mir, reine Präparate zu gewinnen.

Zwei Platinbestimmungen, ausgeführt von bis zum konstanten Gewicht getrockneten Doppelsalzen, die von verschiedenen Darstellungen herrührten, ergaben:

I. 0,1296 g Substanz = 0,0264 g Pt
II. 0,1185 g „ = 0,0226 g Pt

Die Analyse des über Bleichromat mit vorgelegter reduzierter Kupferspirale im Sauerstoffstrome verbrannten wasserfreien Platinsalzes lieferte folgendes Resultat:

0,1955 g gaben 0,3172 CO_2 und 0,077 H_2O.

Es wurden also gefunden:

	I.	II.	III.
C	—	—	44,25 Proz.
H	—	—	4,37 Proz.
Pt	18,98 Proz.	19,07 Proz.	

während die Formel

$$[C_{17}H_{16}(C_2H_3O)NO_2HCl]_2PtCl_4$$

verlangt:

C 44,37 Proz.
H 3,89 Proz.
Pt 18,93 Proz.

Das Platinsalz scheint drei bis vier Moleküle Krystallwasser zu enthalten, jedoch vermochte ich den Gehalt daran nicht genau zu bestimmen, da ich das Doppelsalz wegen der leichten Zersetzbarkeit im feuchten Zustande nicht an der Luft, auch nicht im Exsiccator trocknen konnte, sondern es gleich bei mäfsiger Wärme in den Trockenschrank bringen mufste, um es möglichst schnell von der Hauptmenge der anhaftenden Feuchtigkeit zu befreien.

Verschiedene Versuche das Goldsalz darzustellen, lieferten ein negatives Resultat, da dasselbe noch bedeutend leichter wie das Platinsalz reduziert wird, und infolge dessen stets sehr beträchtliche Mengen, bis zu 5 Proz Au, zu viel gefunden wurden.

Von dem salzsauren Monoacetylapomorphin führte ich nun mehrere, beim Morphin gebräuchliche Alkaloidreaktionen aus.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Salz anfangs farblos, um bald schön rosa zu werden, und zwar ist diese Rosafärbung von grofser Beständigkeit. Mit konzentrierter Schwefelsäure eine halbe Stunde auf 100° erhitzt und darauf mit einer Spur Salpetersäure versetzt, giebt es eine blafsrote Färbung. Eine Mischung von Monoacetylapomorphin mit Rohrzucker, mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet, färbt sich rötlich. Konzentrierte Salpetersäure löst das Monoacetylapomorphin mit anfangs violetter, darauf blutroter, allmählich in Orange übergehender Farbe. Erdmann'sches Reagens löst es mit schmutzig grüner Farbe, die bald bräunlich wird, um allmählich in sehr beständiges Rot überzugehen. Die Lösung in Fröhde'schem Reagens ist zuerst dunkelgrün, dann graublau, blauviolett, rötlich-violett und zuletzt grünlichgelb gefärbt, diejenige in Vanadinschwefelsäure grau, bläulich-violett, allmählich rötlich werdend. Mit Eisenchlorid giebt das Monoacetylapomorphin eine braunrote Färbung, aus einer Lösung von Jodsäure macht es sofort energisch Jod frei.

Fafst man das im vorstehenden angeführte zusammen, so geht aus den Resultaten der Analysen des salzsauren Salzes, wie des Platinsalzes hervor, dafs durch Behandlung des Apomorphins mit überschüssigem Acetylchlorid ein gut charakterisiertes Einwirkungsprodukt erhalten werden kann, und zwar ein Monoacetylapomorphin.

Da nun in das Apomorphinmolekül nur eine Acetylgruppe eintritt, so ist daraus zu schliefsen, dafs darin nur noch eine Hydroxylgruppe vorhanden ist, demnach die zweite Hydroxylgruppe, bei der Umwandlung des Morphins in Apomorphin durch Austritt eines Moleküls Wasser, zur Bildung des letzteren Verwendung gefunden hat, und zwar ist wohl mit grofser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dafs das Alkoholhydroxyl des Morphins ausgetreten ist, da sich die Phenylhydroxyle durch gröfsere Beständigkeit vor den Alkoholhydroxylen auszeichnen.

Hiernach ist die grofse Verschiedenheit des Morphins vom Apomorphin, sowohl in chemischer, wie auch in physiologischer Beziehung, auf den Austritt einer Hydroxylgruppe, und zwar vermutlich der Alkoholhydroxylgruppe, zurückzuführen.

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institute der Universität Marburg.

30. Über Berberisalkaloide.

Von Ernst Schmidt.

(Eingegangen den 27. I. 1890.)

Im nachstehenden erlaube ich mir einen Teil der Untersuchungen mitzuteilen, welche ich im Laufe der letzten Jahre, im Verein mit den Herren H. Schreiber,[1] R. Gaze[2] und Ch. Stubbe,[3] über das Berberin und seine Derivate ausgeführt habe. Ich würde diese Publikation gern einer späteren Zeit vorbehalten haben, um derselben zuvor durch Einfügung einer Reihe weiterer, ergänzender Beobachtungen, welche ihrem Abschlufs entgegengehen, eine gröfsere Abrundung zu geben, jedoch schien dies der Umstand zu verbieten, dafs das lange Zeit unbeachtete Berberin jetzt auch von anderer Seite[4] zum Gegenstande eingehender Untersuchungen gemacht wird. Die trüben Erfahrungen, welche ich bei der Bearbeitung des Hydrastins in der jüngsten Zeit gemacht habe,[5] lehren zur Genüge, dafs es gegenwärtig kaum möglich ist, eine gröfsere Untersuchungsreihe ungestört zum Abschlufs zu bringen, selbst wenn sich dieselbe auf einem Gebiete bewegt, welches sich während einer langen Reihe von Jahren nicht der Aufmerksamkeit und des Interesses der Chemiker zu erfreuen hatte.

Ich habe die Untersuchung der Berberisalkaloide, wie ich wiederholt auf den Naturforscherversammlungen der letzten Jahre darlegte, in Angriff genommen, um einesteils die lückenhafte Kenntnis dieser Basen und ihrer Zersetzungsprodukte nach Möglichkeit zu vervollständigen, anderenteils um an der Hand der hierbei gemachten Beobachtungen einen Einblick in die Beziehungen zu gewinnen, in denen diese im Pflanzenreiche weit verbreiteten Stoffe zu einander stehen. Ebenso schien es mir nicht ohne Interesse zu sein, bei dieser Gelegenheit zu konstatieren, ob es sich bei den Berberinen verschiedenen Ursprungs

---

[1] Inaug.-Dissert. Marburg 1888.
[2] Inaug.-Dissert. Marburg 1889.
[3] Inaug.-Dissert. Erlangen 1890.
[4] Diese Zeitschr. 1890, 60.
[5] Ibid. 1890, 50 und 218.

thatsächlich stets um ein und dasselbe Alkaloid oder um Gemische von Basen handelt, die einander sehr nahestehen und daher bei oberflächlicher Untersuchung für identisch gehalten werden können.

Um diese Fragen zu entscheiden, war es zunächst notwendig, die empirische Formel des Berberins und Hydroberberins sicherer zu stellen, als dies bisher der Fall war. Da die bisherige Formel des Berberins, $C_{20}H_{17}NO_4$, sich im wesentlichen auf die Analysen der Berberinsalze stützt, so richtete ich zu diesem Zwecke mein Augenmerk zunächst auf das bisher fast unbekannte freie Berberin. Leider zeigte es sich hierbei, dafs diese Base nur eine geringe Beständigkeit besitzt und daher zur Entscheidung dieser Fragen, namentlich unter Berücksichtigung der hohen Molekulargröfse des Berberins, nur in beschränktem Mafse geeignet ist. Immerhin haben die analytischen Daten, welche bei der Untersuchung des Berberins selbst sowie bei der seiner Salze und sonstigen Abkömmlinge resultierten, gelehrt, dafs die zunächst von Perrins[1] aufgestellte und später von Hlasiwetz und von Gilm für diese Base acceptierte Formel $C_{20}H_{17}NO_4$ vorläufig den beobachteten Thatsachen am meisten entspricht. Das Gleiche gilt von der Formel des Hydroberberins, $C_{20}H_{21}NO_4$.

Wenn bei diesen erneuten Untersuchungen bisweilen auch analytische Daten ermittelt wurden, die eine andere Deutung zuliefsen, so dürften diese Beobachtungen vielleicht in dem Umstande eine Erklärung finden, dafs ein Teil der käuflichen, zumeist wohl aus Hydrastiswurzel dargestellten Berberinsalze keine einheitliche Substanz ist. Es gelang Herrn R. Gaze aus den Mutterlaugen des hier aus käuflichem Berberinsulfat in grofser Menge dargestellten Hydroberberins eine Base zu isolieren, welche sich sowohl durch die Krystallform, als auch durch die Löslichkeitsverhältnisse und durch den Schmelzpunkt von dem Hydroberberin unterschied. Die Analysen, welche von letzterem Körper ausgeführt wurden, führen zu der Formel eines Methylhydroberberins, $C_{20}H_{20}(CH_3)NO_4$, so dafs es den Anschein gewinnt, als ob das käufliche Berberinsulfat zuweilen aus einem Gemisch von viel Berberinsulfat und von wenig Methylberberinsulfat besteht. Die weiteren, ihrem Abschlusse entgegengehenden Untersuchungen sollen für diese Annahme weitere Anhaltspunkte liefern und sollen ferner auch zeigen,

[1] Annalen d. Chem. Suppl. 2, 171.
[2] Ibid. Suppl. 2, 191 u. B. 122, 256.

ob dieses fragliche Methylberberin in allen Berberinen verschiedenen Ursprungs vorkommt oder nur in Berberinen bestimmter Provenienz.

Unter diesen Umständen scheint es mir nicht überflüssig zu sein, hervorzuheben, dafs meine früheren Untersuchungen sowohl, als auch die im nachstehenden niedergelegten mit Berberinsulfat ausgeführt wurden, welches zuvor soweit gereinigt war, dafs die analytischen Daten genau mit der Formel $C_{20}H_{17}NO_4,H_2SO_4$ im Einklang standen. Das Gleiche gilt von dem Hydroberberin, von dem nur die gut ausgebildeten oktaëdrischen Krystalle vom Schmelzpunkte 166,5° zur Verwendung gelangten.

Bei dieser Gelegenheit will ich nicht unerwähnt lassen, dafs auch das sogenannte Cannadin, welches bereits früher in meinem Laboratorium in kleiner Menge aus Hydrastiswurzel isoliert wurde,[1] dank der Liberalität von Herrn E. Merck in Darmstadt, welcher mir eine beträchtlichere Menge des Hydrochlorids dieser Base bereitwilligst überliefs, den Gegenstand weiterer Untersuchungen gebildet hat. Ich werde hierüber später berichten.

Bei der Darstellung des Reinberberins haben wir die bemerkenswerte Beobachtung gemacht, dafs das aus Berberinsulfat nach den Angaben von Fleitmann dargestellte Alkaloid in seinen Eigenschaften teilweise von dem abweicht, welches aus Aceton-Berberin nach dem nachstehend beschriebenen Verfahren gewonnen wurde. Obschon beiden Alkaloiden die Formel $C_{20}H_{17}NO_4 + 6H_2O$ zukommt und beide grofse Neigung zeigen, einen Teil ihres Krystallwassers schon bei gewöhnlicher Temperatur abzugeben, so verliert das aus Aceton-Berberin isolierte Berberin bei 100° nur 4 Mol., das aus Berberinsulfat dargestellte dagegen 6 Mol. Krystallwasser. Während somit im ersteren Falle nur eine Base von der Formel $C_{20}H_{17}NO_4 + 2H_2O$ restiert, wird im letzteren ohne weiteres ein Alkaloid von der Zusammensetzung $C_{20}H_{17}NO_4$ gewonnen.

Läfst man ferner das aus Aceton-Berberin dargestellte Berberin an feuchter Luft liegen, so läfst sich keine Veränderung desselben konstatieren, wogegen das aus Berberinsulfat gewonnene Alkaloid hierbei Kohlensäure in wechselnden Mengen anzieht und infolgedessen dann beim Übergiefsen mit Säuren mehr oder minder stark aufbraust. Das wasserfreie, aus Berberinsulfat gewonnene Berberin schmilzt gegen

[1] Diese Zeitschr. 1888, 346.

145°, wogegen das aus Aceton-Berberin dargestellte eine scharfe Bestimmung des Schmelzpunktes überhaupt nicht gestattet.

Wodurch die Unterschiede in dem Verhalten dieser beiden Berberine bedingt sind, mufs ich zunächst dahingestellt sein lassen. Jedenfalls können dieselben nicht auf eine wesentliche Verschiedenheit in der Konstitution beider Basen zurückgeführt werden, da die aus denselben dargestellten Hydrochloride nicht nur in der Krystallform und in den Löslichkeitsverhältnissen, sondern auch in der Zusammensetzung übereinstimmten. Beiden Hydrochloriden kommt die schon früher[1] ermittelte Formel $C_{20}H_{17}NO_4.HCl + 4H_2O$ zu. Auch bei den Hydroberberinen, welche aus diesen beiden Berberinen dargestellt wurden, konnten Verschiedenheiten bisher nicht konstatiert werden.

Vor längerer Zeit habe ich ein sehr beständiges, gut krystallisiertes Additionsprodukt des Berberins mit Chloroform, das Chloroform-Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4 . CHCl_3$, beschrieben.[2] Herrn Schreiber (l. c.) gelang es auf ähnliche Weise ein weniger beständiges Dichloroform-Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4 . 2CHCl_3$, zu isolieren, sowie ein Additionsprodukt von Berberin mit Aceton, das Aceton-Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4 . C_3H_6O$, darzustellen. Dagegen war es bisher unter analogen Versuchsbedingungen nicht möglich, Additionsprodukte des Berberins mit Bromoform, mit Äthylenbromid, Äthylidenchlorid und mit Äthylenchlorid zu gewinnen.

Jodalkyle werden von dem Berberin sowohl direkt, als auch bei Einwirkung auf Berberinsalze, bei Gegenwart von Alkali, zu Alkylammoniumjodiden addiert. Das Berberin kennzeichnet sich hierdurch als eine tertiäre Base.

Jodwasserstoffsäure spaltet sowohl aus dem Berberin, als auch aus dem Hydroberberin 2 Moleküle Jodmethyl ab, ein Beweis, dafs in beiden Basen je zwei Methoxylgruppen, $O . CH_3$, enthalten sind.

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin und von Hydroxylamin auf Berberin konnten bisher keine Reaktionsprodukte gewonnen werden.

Die intensiv gelbe Farbe, welche das Berberin und seine Salze auszeichnet, sowie die vollständige Farblosigkeit, welche im Gegensatz hierzu das daraus durch nascierenden Wasserstoff gebildete Hydroberberin zeigt, liefsen vermuten, dafs beide Basen in der Beziehung eines Chinons

[1] Diese Zeitschr. 1887, 161.
[2] Ibid. 1887, 145.

zu seinem Hydrochinon stünden. Zur Prüfung dieser Vermutung hat Herr H. Schreiber (l. c.) Berberin mit schwefliger Säure unter verschiedenartigen Bedingungen behandelt, ohne dafs es jedoch gelungen wäre, eine Entfärbung, bezüglich eine Reduktion desselben, zu bewirken, wie letzteres unter diesen Umständen bei der Mehrzahl der Chinone der Fall ist. Da jedoch auch Chinone bekannt sind (z. B. Anthrachinon), welche durch schweflige Säure nicht in das entsprechende Hydrochinon verwandelt werden, so würde dieses Verhalten allein nicht gegen den Chinoncharakter des Berberins sprechen. Angenommen jedoch, das Berberin stellte sich in seinem Verhalten gegen schweflige Säure dem Anthrachinon zur Seite, so würde jedoch mit dieser Annahme der chemische Charakter des Hydroberberins keineswegs im Einklang stehen.

Die aus den Chinonen durch Reduktion gebildeten Hydrochinone zeigen bekanntlich den Charakter mehratomiger Phenole. Letzteres ist jedoch bei dem Hydroberberin nicht der Fall. Das Hydroberberin zeigt durchaus keinen phenolartigen Charakter; die basischen Eigenschaften desselben sind die gleichen wie die des Berberins, ferner wird die wässerige Lösung seiner Salze durch überschüssiges Kalium- und Natriumhydroxyd gefällt. Ebensowenig gelingt es, wie die bezüglichen Versuche von H. Schreiber (l. c.) lehrten, Acetylgruppen in das Molekül des Hydroberberins einzuführen, gleichgültig, ob diese Base mit Essigsäureanhydrid, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat oder Acetylchlorid in Reaktion versetzt wird. Letzteres müfste der Fall sein, wenn bei dem Übergange des Berberins in Hydroberberin Hydroxylgruppen gebildet worden wären, wie dies bei dem Übergange eines Chinons in ein Hydrochinon bekanntlich der Fall ist.

Die Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff, welche bei der Überführung von Berberin in Hydroberberin stattfindet, mufste nach den vorstehenden Beobachtungen, welche den Chinoncharakter des Berberins ausschliefsen, somit in anderer Weise interpretiert werden. Es lag, unter Berücksichtigung des chinolinartigen Geruches, welcher beim Erhitzen des Berberins mit Natronkalk auftritt, nahe, jene Wasserstoffaddition des Berberins mit der des Chinolins oder Isochinolins, bezüglich der leichten Überführbarkeit derselben in Tetrahydroderivate in Beziehung zu bringen.

C_9H_7N	$C_9H_{11}N$
Chinolin, Isochinolin.	Tetrahydrochinoline.

$C_{20}H_{17}NO_4$	$C_{20}H_{21}NO_4$
Berberin.	Hydroberberin.

Waren derartige Beziehungen wirklich vorhanden, so mufste das Berberin als eine tertiäre, das Hydroberberin, entsprechend den Tetrahydrochinolinen, als eine sekundäre Base fungieren. Letzteres ist jedoch nicht der Fall. Auch das Hydroberberin trägt den Charakter einer tertiären Base, wie die nachstehenden Versuche lehren. Die Wasserstoffatome können somit bei dem Übergange des Berberins in Hydroberberin nicht in der Weise angelagert worden sein, wie dies bei dem Übergange des Chinolins oder Isochinolins in den entsprechenden Tetrahydroverbindungen der Fall ist.

Die Hydroberberinalkylammoniumhydroxyde zeigen beim Erhitzen, im Vergleich zu anderen Ammoniumbasen, zwar ein etwas abweichendes Verhalten, indessen kommt dies für den Charakter des Hydroberberins als tertiäre Basis nicht in Betracht.

Da die erwähnten Versuche, einen Aufschlufs über die Art und Weise zu erhalten, in welcher die Wasserstoffatome bei der Reduktion des Berberins addiert werden, nur negative Resultate ergeben hatten, habe ich zur Aufklärung dieser Verhältnisse die Einwirkung von Brom auf Berberin und Hydroberberin studieren lassen. Hierbei hat sich herausgestellt, dafs bei der Einwirkung von Brom auf wässerige Berberinsulfatlösung zunächst 4 Atome Brom unter Bildung eines bromwasserstoffsauren Berberintetrabromids, $C_{20}H_{17}NO_4Br_4 . HBr$, addiert werden. Von diesen addierten 4 Bromatomen werden jedoch schon 2 bei der Einwirkung von kaltem Alkohol eliminiert, wogegen die übrigen beiden erst durch siedenden Alkohol, unter Bildung von bromwasserstoffsaurem Berberin, abgespalten werden. Aus diesem Verhalten geht hervor, dafs die addierten Bromatome nicht zur Lösung doppelter Kohlenstoffverbindungen Verwendung gefunden haben können, sondern dafs das gebildete bromwasserstoffsaure Berberintetrabromid nur zur Gruppe der leicht zersetzbaren Perbromide zählt.

Die Einwirkung von Brom auf Hydroberberin ist eine verschiedene, je nach den Bedingungen, welche hierbei obwalten (vergl. nachstehende Abhandlung). Durch alkoholische Kalilauge scheint das in Chloroformlösung gebildete Bromid tiefer greifend zersetzt zu werden.

Bei der Oxydation des Berberins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, welche ich früher in Gemeinschaft mit Herrn

C. Schilbach[1] ausführte, gelang es, reichliche Mengen von Hemipinsäure zu isolieren, eine Säure, die bis dahin nur als ein Oxydationsprodukt des Narkotins bekannt war. Ich habe später dann den Nachweis geführt, dafs die aus Berberin isolierte Hemipinsäure mit der aus Narkotin[2] und aus Hydrastin[3] dargestellten identisch ist und hierin den ersten Anhalt dafür gefunden, dafs die genannten Alkaloide in Beziehung zu einander stehen.

Bei dem weiteren Studium des Berberins hatte ich später Gelegenheit einige Beobachtungen zu machen, welche an das entsprechende Verhalten des Hydrastins erinnerten. Ich sah mich daher veranlafst, die Oxydationsprodukte des Berberins einer nochmaligen Untersuchung, und zwar unter Änderung der früheren Versuchsbedingungen, zu unterziehen, da gerade hier wohl in erster Linie weitere Anhaltspunkte für etwaige Beziehungen zwischen Berberin, Narkotin und Hydrastin zu erwarten waren. In der That ist es mir hierbei gelungen, neben Hemipinsäure eine Säure zu isolieren, welche nach ihrem Verhalten identisch ist mit der von M. Freund und S. Lachmann[4] aus dem Hydrastin gewonnenen Hydrastsäure. Hierdurch würde ein weiterer Beweis erbracht sein, dafs das Berberin zu dem Hydrastin und hierdurch naturgemäfs auch zu dem Narkotin in Beziehung steht.

Je 20 g reinen Berberinsulfats wurden zu diesem Zwecke in heifsem Wasser gelöst, die erkaltete Lösung wurde alsdann in der früheren Weise (l. c.) mit 6 g Ätzkali versetzt und hierauf der Flüssigkeit allmählich Kaliumpermanganat, jedoch nur in einer Menge von 20 g, zugefügt. Da das hierbei ausgeschiedene Mangansuperoxydhydrat Zersetzungsprodukte des Berberins einschlofs, leitete ich zur Lösung des Manganniederschlags Schwefligsäureanhydrid in die Mischung ein. Hierdurch schied sich eine beträchtliche Menge gelber Flocken aus, welche jedoch bei der weiteren Untersuchung unberücksichtigt blieben, da in denselben jedenfalls die von Perkin[5] entdeckten intermediären Oxydationsprodukte des Berberins vorlagen. Das blafsgelb gefärbte Filtrat wurde dagegen auf ein sehr kleines Volum eingedampft und der Rück-

[1] Diese Zeitschr. 1887, 164.
[2] Ibid. 1887, 179.
[3] Ibid. 1890, 60.
[4] Ber. d. D. chem. Ges. 22, 2324.
[5] Journ. of the chem. Soc. 1889.

stand, im Verein mit den beim Erkalten ausgeschiedenen warzenförmigen, nur blafsgelb gefärbten Krystallmassen, nach Zusatz von etwas Schwefelsäure, wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Hierdurch konnte dem Reaktionsprodukte eine Substanz entzogen werden, aus der durch häufiges Umkrystallisieren aus siedendem Wasser (unter Anwendung von etwas Bleiacetat als Reinigungsmittel) farblose, in Wasser ziemlich schwer lösliche, bei 176° schmelzende, nadelförmige Krystalle resultierten, die ohne Schwierigkeit von der leichter löslichen Hemipinsäure getrennt werden konnten. Die Analyse dieser Krystalle, welche den Charakter einer Säure besafsen, ergab folgende Daten:

0.217 g Substanz lieferten 0,4067 g CO_2 und 0,0602 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_9H_6O_6$:
C	51,11	51,42
H	3,08	2,85

Obige Daten führen zu der Formel $C_9H_6O_6$, einem Ausdrucke, welcher von M. Freund und S. Lachmann (l. c.) der Hydrastsäure, einem Abkömmlinge des Hydrastins, bezüglich der Hydrastininsäure zuerteilt wird. Soweit es die wenigen Angaben, welche bisher über die Hydrastsäure vorliegen, erkennen lassen, stimmt die aus den Oxydationsprodukten des Berberins neben Hemipinsäure isolierte Säure damit überein. Auch die durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf jenes Berberinoxydationsprodukt gebildete Verbindung scheint mit dem Dinitromethylenbrenzcatechin, welches von Jobst und Hesse[1] aus Piperonylsäure und später von Freund und Lachmann (l. c.) aus Hydrastsäure dargestellt wurde, identisch zu sein. Die relativ geringen Mengen, welche ich bisher nur von dieser Hydrastsäure aus Berberin isolieren konnte, gestatteten vorläufig eine weitere Charakterisierung derselben nicht. Ich werde hierauf in einer späteren Abhandlung zurückkommen.

Nachschrift.

Die vorstehende Übersicht über die Resultate, welche von mir und meinen Schülern bei der Untersuchung des Berberins bisher erzielt wurden, war im Verein mit dem nachstehenden bereits am 27. I. 1890 bei der Redaktion dieser Zeitschrift eingegangen (s. Heft 2), der Abdruck derselben jedoch, in Rücksicht auf andere vorliegende Manuskripte, bis

[1] Annalen d. Chem. 199, 75.

jetzt aufgeschoben worden. Inzwischen ist durch das vor kurzem erschienene Heft 13 des Chemischen Centralblattes (B. II. 1890) eine umfassende, die Oxydationsprodukte des Berberins betreffende Arbeit von Herrn W. H. Perkin jun. zu meiner Kenntnis gelangt, aus der ich mit Interesse ersehen habe, dafs Herr Perkin, neben zahlreichen anderen Abkömmlingen des Berberins, auch eine Säure als Oxydationsprodukt desselben isoliert hat, die „wahrscheinlich mit der von Freund und Lachmann aus Hydrastinin erhaltenen Hydrastinsäure, $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2(CO\,.\,OH)_2$, identisch ist." Ebenso gelang es Herrn Perkin hierbei unter anderem eine Base von der Formel $C_{10}H_9NO_3$ zu gewinnen, welche durch Methylierung in Oxyhydrastinin, $C_{11}H_{11}NO_3$, übergeführt werden konnte. Hierdurch sind die Beziehungen zwischen Berberin und Hydrastin in noch weiterem Umfange dargelegt, als es mir bisher durch obige Untersuchungen möglich war. Unter diesen Umständen werde ich zur Vermeidung von Kollisionen die weitere Untersuchung der Oxydationsprodukte des Berberins abbrechen.

Marburg, den 25. Oktober 1890. E. Schmidt.

Über Berberin und Hydroberberin.

Von Dr. Rudolf Gaze.[1]

I. Berberin.

a) Reindarstellung des Berberins.

1. Aus Aceton-Berberin.

Das Berberin ist, abgesehen von den älteren Arbeiten von Hüttenschmidt[2], Buchner und Sohn[3], Fleitmann[4], Bödecker[5],

---

[1] Einige ergänzende, den Arbeiten von H. Schreiber und von Ch. Stubbe (l. c.) entnommene Beobachtungen, welche der vorliegenden Arbeit eingefügt wurden, sind in der Überschrift durch Zusatz des Autornamens kenntlich gemacht. E. S.

[2] Inaug.-Dissert., Heidelberg 1824.

[3] Rep. f. Pharm. 48, 264; 56, 164.

[4] Annalen d. Chem. u. Pharm. 59, 160.

[5] Annalen d. Chem. u. Pharm. 66, 384; 69,40.

Henry[1], Perrins[2], Hlasiwetz und von Gilm[3] und Court[4], in neuerer Zeit von E. Schmidt[5], C. Schilbach[6], H. Schreiber[7] und W. H. Perkin jun.[8] zum Gegenstand von wissenschaftlichen Untersuchungen gemacht. Die Untersuchungen der älteren Beobachter differieren jedoch derartig in ihren Angaben, dafs wohl mit Sicherheit anzunehmen ist, dafs dieselben kein reines Berberin als freie Base analysierten. Auch das Berberinum purissimum des Handels kann nicht den Anspruch auf chemische Reinheit erheben, da sich dasselbe bei wiederholter Prüfung als mehr oder weniger chlor- und kohlensäurehaltig erwies.

C. Schilbach und H. Schreiber beschäftigten sich in ihren Arbeiten ebenfalls mit der Aufgabe, vollständig reines Berberin darzustellen, ohne dieselbe jedoch in befriedigender Weise zu lösen.

Schilbach[9] gelang es nicht, nach dem von Fleitmann angegebenen Verfahren reines Berberin zu erhalten. Von demselben negativen Erfolge waren die Versuche desselben begleitet, die reine Base durch Einwirkung von Silberoxyd auf in Wasser gelöstes salzsaures Berberin oder durch Zersetzen einer heifsen, wässerig-spirituösen Lösung des Chlorids mit Ammoniak im grofsen Überschufs zu gewinnen.

Das beste Resultat erzielte Schilbach in der Weise, dafs er zu einer heifsen, verdünnt-alkoholischen Lösung des völlig reinen Berberinsulfats völlig chlorfreies, frisch gefälltes Baryumcarbonat zusetzte und, nach dem Erkalten, das Filtrat im luftverdünnten Raum auf ein kleines Volumen eindampfte. Durch Umkrystallisieren der erhaltenen Krystalle erhielt Schilbach ein vollkommen chlorfreies Produkt, welchem er auf Grund der ausgeführten Elementaranalysen die Formel $C_{20}H_{17}NO_4 + 5H_2O$ erteilte, obwohl dieselben von dem berechneten Werte etwas abwichen.

Die von C. Schilbach erhaltenen Resultate lassen sich wahrscheinlich dadurch erklären, dafs das zur Analyse benutzte Berberin

[1] Annalen d. Chem. u. Pharm. 115, 132.
[2] Annalen d. Chem. u. Pharm. Supl. 2, 171.
[3] Annalen d. Chem. u. Pharm. Supl. 2, 191; 122, 256.
[4] Zeitschr. f. Naturwissenschaften 1883, B. 56, S. 407.
[5] Mitteil. a. d. Pharm. Chem. Inst. Marburg, Heft II.
[6] Diese Zeitschr, 1887, 155.
[7] Inaug.-Dissert., Marburg 1888.
[8] Journ. of the Chem. Soc., Febr. 1889.
[9] Inaug.-Dissert., Marburg 1886.

wohl vollkommen frei von Salzsäure und Schwefelsäure, nicht jedoch frei von Kohlensäure und Wasser gewesen ist, da das nach diesen Angaben dargestellte Berberin diese Körper mit grofser Begierde anzieht, bezüglich zurückhält.

H. Schreiber stellte das Berberin in ähnlicher Weise dar. Er bereitete zuerst ein vollkommen chlorfreies Sulfat, fügte zu der mäfsig erwärmten Lösung desselben einen geringen Überschufs von Barytwasser und trennte nach mehrstündigem Stehen die Lösung von dem Niederschlag. Den Überschufs von Baryt entfernte er durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid in die erwärmte Lösung. Nach dem vollständigen Eindampfen trocknete er die ganze Masse im Wasserstoffstrome bis zum konstanten Gewicht, löste dieselbe hierauf in kohlensäurefreiem Wasser und liefs diese Lösung über Ätzkalk verdunsten. Auf diese Weise erhielt Schreiber Krystalle, die vollkommen einheitlich waren und ohne Umkrystallisation zur Elementaranalyse Verwendung finden konnten. Schreiber berechnete aus den gefundenen Werten die Formel $C_{20}H_{17}NO_4 + 6H_2O$. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom gab dieses Berberin die sämtlichen 6 Moleküle Krystallwasser ab.

Ferner gelang es Schreiber aus dem sauren Berberincarbonat, welches er durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid in Berberinlösung erhalten haben will, durch Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 100°, das Krystallwasser und die Kohlensäure vollkommen zu entfernen und hierdurch zu einem reinen Berberin zu gelangen.

Ich versuchte zunächst, das Berberin nach dem ersteren der von Schreiber angegebenen Verfahren darzustellen. Es gelang mir zwar auf diese Weise reines krystallisiertes Berberin zu erhalten, jedoch entsprach die Ausbeute nicht den Erwartungen. Es ist bei diesem Verfahren kaum zu vermeiden, dafs durch das Eindampfen der grofsen Mengen von Flüssigkeiten, die hierbei erhalten werden, ein Teil des gebildeten Berberins unter dem gleichzeitigen Einflufs der Luft und der erhöhten Temperatur bereits eine Zersetzung erleidet. Jedoch ist es wohl möglich, dafs diese Darstellungsmethode bessere Resultate liefert, wenn das Abdampfen im luftverdünnten Raume vorgenommen wird.

Ich stellte mir daher die Aufgabe, eine Darstellungsmethode aufzufinden, welche einerseits das häufige Umkrystallisieren des Berberinsulfats, andererseits das Abdampfen gröfserer Mengen Flüssigkeit nach Möglichkeit umgeht. Als Ausgangsmaterial wählte ich hierzu das

Aceton-Berberin, welches dadurch ausgezeichnet ist, dafs es die Verunreinigungen des Berberinsulfats nicht mit aufnimmt und daher auschlorhaltigem Berberinsulfat direkt ein vollkommen chlorfreies Aceton-Berberin resultiert.

Aceton-Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4 . C_3H_6O$.

Das Aceton-Berberin ist zuerst von Schreiber (l. c.) dargestellt worden. Bei meinen Versuchen habe ich jedoch die von Schreiber angegebene Bereitungsweise nicht angewendet, da ich mir die Aufgabe stellte, eine Darstellungsweise zu finden, nach welcher das Aceton-Berberin in möglichst quantitativer Ausbeute erhalten wird. Nach vielen Versuchen gelangte ich auf folgendem Wege zu dem gewünschten Ziele.

50 g krystallisiertes Berberinsulfat wurden in einem Kolben mit 1000 g Wasser und 500 g Aceton auf dem Wasserbade bis zur vollkommenen Lösung erhitzt, und alsdann wurde der heifsen, zuvor filtrierten Lösung Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion hinzugefügt. Die Mischung wird hierbei sofort milchig getrübt; das gebildete Aceton-Berberin schwimmt zum Teil zunächst in Gestalt von öligen Tropfen auf der Oberfläche der Flüssigkeit, die erst allmählich krystallinisch erstarren. Schüttelt man jedoch die trübe Mischung kräftig durch, so wird dieselbe vollkommen klar, indem sich die Hauptmenge des gebildeten Aceton-Berberins sofort aus der heifsen Flüssigkeit krystallinisch abscheidet, so dafs sich aus der darüber befindlichen, rotbraun gefärbten Mutterlauge nur noch geringe Mengen von Aceton-Berberin gewinnen lassen.

Nach zwölfstündigem Stehen wurde das ausgeschiedene Aceton-Berberin mit der Saugpumpe abgesogen und mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis das Ablaufende auf Zusatz von Chlorbaryumlösung keine Veränderung mehr erlitt. In dieser Weise dargestellt, bildet das Präparat, nach dem Trocknen im Wasserbadtrockenschrank, ein citronengelbes, krystallinisches, grobes Pulver. Die quantitative Ausbeute betrug bei zwei Darstellungen aus je 50 g Berberinsulfat: 44 bez. 43 g, während die Theorie 45,38 g anzeigt. Die Mutterlauge des Aceton-Berberins konnte somit nur noch geringe Mengen dieser Verbindung enthalten, und wurde dieselbe daher nicht weiter auf Aceton-Berberin verarbeitet, sondern nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, zur Wiedergewinnung des überschüssigen Acetons, verwendet.

Zur Elementaranalyse krystallisierte ich das in der angegebenen Weise gewonnene Aceton-Berberin aus heifsem Aceton um und erhielt

dasselbe hierdurch in gut ausgebildeten, tafelförmigen, rotgelb gefärbten, lichtempfindlichen Krystallen. Die Elementaranalysen des zerriebenen, bei 100° getrockneten Präparates lieferten folgende Werte:

I. 0,2170 g gaben 0,1135 g H_2O und 0,5582 g CO_2.
II. 0,1948 g gaben 0,1047 g H_2O und 0,5011 g CO_2.

Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4 . C_3H_6O$:		Gefunden: I.	II.	(Stubbe)[1]
C	70,23	69,86	70,15	70,04
H	5,85	5,79	5,97	6,03
N	3,57	—	—	3,25.

Die gefundenen Werte berechtigen demnach zu der Annahme der bereits von Schreiber acceptierten Formel $C_{20}H_{17}NO_4 . C_3H_6O$.

Ändert man bei der Darstellung des Aceton-Berberins das Mengenverhältnis des Wassers und Acetons, so kann man bei Anwendung von 200 g H_2O und 200 g Aceton auf 5 g Berberinsulfat bewirken, dafs das Aceton-Berberin in kleinen, grünlich-gelben glänzenden Schüppchen auskrystallisiert. Dieselben lassen sich nach sorgfältigem Auswaschen direkt zur Analyse verwenden; zwei Elementaranalysen gaben folgende Werte:

0,1863 g gaben 0,1029 g H_2O und 0,4794 CO_2
0,1857 g gaben 0,1030 g H_2O und 0,4797 CO_2.

Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4C_3H_6O$:	Gefunden:	
70,23 Proz. C	70,18 Proz. C	70,45 Proz. C
5,85 Proz. H	6,14 Proz. H	6,16 Proz. H.

Dafs bei der Zersetzung des Aceton-Berberins durch Säuren wirklich wieder Aceton abgeschieden wird, wiefs ich dadurch nach, dafs ich ca. 50 g Aceton-Berberin der Destillation mit verdünnter Salzsäure unterwarf. Das Destillationsprodukt wurde mit K_2CO_3 im Überschufs behandelt und das abgeschiedene Liquidum, nach Trennung durch den Scheidetrichter und Behandeln mit frisch geglühter Pottasche, der Destillation unterworfen. Hierbei destilliert alles bei 56—57° C., dem Siedepunkte des Acetons, über. Auch in seinen sonstigen Eigenschaften kennzeichnete sich das Destillat als Aceton.

Die Darstellung reiner (chlorfreier) Berberinsalze gestaltet sich, unter Verwendung des Aceton-Berberins, zu einer höchst einfachen, da dasselbe durch verdünnte Säuren glatt in seine Komponenten zerlegt

[1] Inaug.-Dissert. Erlangen 1890.

wird. Das Aceton-Berberin wird zu diesem Zwecke fein zerrieben, in Wasser suspendiert und nach Zusatz der Säure, deren Salz man darstellen will, erwärmt. Das Eintreten der Zersetzung macht sich durch das Auftreten des Geruchs nach Aceton bemerkbar. Nach vollendeter Lösung und Filtration überläfst man dann die Flüssigkeit der Krystallisation. In dieser Weise wurden das schwefelsaure, salzsaure, bromwasserstoffsaure, jodwasserstoffsaure und weinsaure Salz dargestellt, und wurden dieselben in schönen, gelben Krystallen von chemischer Reinheit erhalten.

Reines Berberin.

Die ersten Versuche zur Gewinnung von reinem Berberin aus Aceton-Berberin führte ich in der Weise aus, dafs ich dasselbe in Mengen von 2 Gramm, fein zerrieben, mit 96 proz. Alkohol anschüttelte und in einem mit einem Steigerohr versehenen Rundkölbchen auf dem Wasserbade erhitzte. Hierbei löste sich das Aceton-Berberin, unter Braunfärbung der Lösung, allmählich auf. Das Erwärmen setzte ich so lange fort, bis ein weiterer Zusatz von Alkohol keine Trübung mehr hervorrief, oder bis die Lösung nach dem Erkalten klar blieb. Engte ich eine derartige Lösung auf dem Wasserbade ein und sättigte dieselbe mit Kohlensäureanhydrid unter gleichzeitiger Abkühlung in einer Kältemischung, so erhielt ich einen voluminösen, rotbraunen Niederschlag. Wurde letzterer hierauf von der rotbraunen Mutterlauge befreit, alsdann in erwärmtem Alkohol gelöst und diese Lösung unter denselben Bedingungen wie vorher mit Kohlensäureanhydrid behandelt, so resultierte ein bedeutend heller gefärbter Niederschlag, der sich nach Wiederholung dieser Operationen in hellbraune, büschelförmig gruppierte Nadeln verwandelte. Letztere erwiesen sich als stark kohlensäurehaltig; es war somit durch diesen Versuch erwiesen, dafs sich das Aceton aus dem Aceton-Berberin durch Erwärmen mit Alkohol abspalten läfst, da nach den Untersuchungen von Schreiber (l. c.) nur die reine Base imstande ist, Kohlensäure zu absorbieren. Ob sich jedoch hierbei ein saures Berberincarbonat gebildet hat, dessen Existenz Schreiber annimmt, will ich dahingestellt lassen. Die auf Grund dieses Vorversuchs im gröfseren Mafsstabe ausgeführten Versuche gaben jedoch sehr wenig befriedigende Resultate. Wahrscheinlich tritt durch das längere Erhitzen, welches bei Anwendung von gröfseren Mengen Aceton-Berberins erforderlich ist, eine teilweise Zersetzung des gebildeten Berberins ein.

Jedenfalls lehrten diese Versuche, daſs es nötig sei, ein Lösungsmittel zu finden, welches das Aceton-Berberin schneller zersetzt als der Äthylalkohol. Versuche, die mit Methylalkohol ausgeführt wurden, führten zu keinen Resultaten. Ebenso gelang es bei Anwendung eines Gemisches von Äther und Alkohol nur ein Mal, zu einem gut krystallisierten Körper zu kommen.

Bedeutend bessere Resultate lieferten die Versuche, welche unter Anwendung von Chloroform angestellt wurden. Ich erwärmte hierbei 4 g fein zerriebenes Aceton-Berberin mit 50 ccm Chloroform in einem mit einem Steigerohr versehenen Rundkölbchen 3 Stunden lang im Wasserbade. Das Aceton-Berberin ging hierbei verhältnismäſsig schnell mit dunkelrotbrauner Farbe in Lösung. Nach 12stündigem Stehen war die Lösung noch vollkommen klar; eine Abscheidung harzartiger Substanzen konnte nicht beobachtet werden. Auch auf Zusatz von absolutem Alkohol trat selbst nach mehrtägigem Stehen keine Trübung ein. Dagegen bildete sich auf Zusatz von Äther ein Niederschlag, der sich in heiſsem Wasser vollkommen löste und sich aus dieser Lösung nach dem Erkalten in Krystallen abschied. Die Mutterlauge gab auf weiteren Zusatz von Äther eine erneute Abscheidung eines heller gefärbten Niederschlages, der sich ebenfalls beim Erwärmen in Wasser löste und sich dann in Krystallen wieder ausschied. Auch als ich die gesamten Mutterlaugen durch Abdestillieren von Äther und Chloroform befreite und dann den Rückstand mit Wasser unter Erwärmen auszog, konnte ich noch Krystalle von gleicher Farbe und Beschaffenheit wie die vorhin erwähnten erhalten.

Aus diesem Versuche zog ich den Schluſs, daſs das Chloroform sich sehr gut zur Abspaltung des Acetons aus dem Aceton-Berberin eignet, umsomehr als die Zersetzung des Aceton-Berberins verhältnismäſsig schnell und ohne Abscheidung von harzartigen Körpern verläuft. Die Spaltung des Aceton-Berberins gelang mir am glattesten, wenn ich die Operation in folgender Weise ausführte. Zwei Gramm fein zerriebenes Aceton-Berberin wurden mit 50 ccm absolutem Alkohol und 5 ccm Chloroform 12 Stunden lang am Rückflufskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Entfernung des Rückflufskühlers dampfte ich das Ganze etwas ab und lieſs den Kolben zugestopft 24 Stunden stehen. Nach diesem Zeitraum hatte sich ein reichlicher, graubrauner, krystallinischer Niederschlag gebildet, welcher sich nach Entfernung der Mutterlauge bei dem Erwärmen auf dem Wasserbade fast vollkommen in

Wasser zu einer rotbraunen Flüssigkeit löste. Nach dem Erkalten erstarrt die ganze Lösung zu einem Brei von büschelförmig gruppierten, gelbbraunen Nadeln. Dieselben wurden durch Absaugen von der anhaftenden Mutterlauge befreit und nochmals aus Wasser umkrystallisiert. Es resultierten so gut ausgebildete, zu Büscheln vereinte Nadeln von gelbbrauner Farbe, die vollkommen einheitlich aussahen. Aus der Mutterlauge konnten durch Eindampfen noch weitere Krystalle erhalten werden. Versuche, die mit gröfseren Mengen Aceton-Berberin (10 g) in gleicher Weise ausgeführt wurden, lieferten dieselben glatten Resultate.

Da die Abspaltung des Acetons hierbei sehr glatt verläuft, ohne dafs ein harzartiger (in Wasser unlöslicher) Körper in nennenswerter Menge gebildet wird, so dürfte diese Darstellungsweise von den bis jetzt angegebenen wohl die einfachste sein und sich auch zur Darstellung des *Berberinum purissimum* im grofsen eignen.

Die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser erhaltenen Krystalle erwiesen sich nach dem Verpuffen mit Salpeter als vollkommen chlorfrei.

Das umkrystallisierte Berberin wurde nach dem Trocknen zwischen Fliefspapier zur Elementaranalyse verwendet; die Analysen ergaben Werte, die für die Annahme eines mit $5^1/_2$ Molekülen Wasser krystallisierten Berberins sprechen:

I. 0,2060 g gaben 0,1080 H_2O und 0,4173 CO_2
II. 0,2219 g gaben 0,1157 H_2O und 0,4476 CO_2
III. 0,1929 g gaben 0,1071 H_2O und 0,3920 CO_2.

Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4 + 5^1/_2H_2O$:		Gefunden: I.	II.	III.
C	55,30	55,24	55,01	55,42
H	6,45	5,83	5,79	6,17.

Es scheint jedoch, dafs die Krystalle bei dem Trocknen zwischen Fliefspapier ein halbes Molekül Wasser abgeben, welches bei der Aufbewahrung an feuchter Luft wieder aufgenommen wird, wenigstens lieferte dasselbe Präparat unter diesen Bedingungen schon nach kurzer Zeit Werte, die einem mit 6 Molekülen Wasser krystallisierten Berberin entsprechen:

0,2259 g gaben 0,1298 H_2O und 0,4496 CO_2.

Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4 + 6H_2O$: C 54,18; H 6,55. Gefunden: C 54,27; H 6,38.

Die Beobachtung, welche Schreiber gemacht hat, dafs das Berberin, dem Einflufs des Lichts und der Luft ausgesetzt, sich leicht dunkler

färbt und Kohlensäure aus der Atmosphäre aufnimmt, kann ich für das nach obigen Angaben dargestellte Berberin nicht bestätigen. Eine Probe des mit 6 Molekülen Wasser krystallisierten Berberins zeigte nach zweitägigem Aufbewahren an der Luft nicht die geringste Veränderung in der Farbe und auch nicht die geringste Kohlensäureentwickelung nach dem Übergiefsen mit einer verdünnten Säure. Ebenso hatte eine wässerige Berberinlösung nach mehrtägigem Aufbewahren keine bemerkenswerte Veränderung erlitten, während Schreiber angiebt, dafs auch diese, unter den gleichen Bedingungen sich ebenso wie das reine Berberin leicht dunkler färbt und mit Begierde saure Dämpfe aus der Luft absorbiert (vergl. S. 598).

Erhitzte ich das mit 6 Molekülen Wasser krystallisierte Berberin vorsichtig bei einer 100° nicht überschreitenden Temperatur, so gab dasselbe 4 Moleküle Krystallwasser ab:

0,2688 g verloren 0,0422 g = 16,44 Proz., während $C_{20}H_{17}NO_4 + 6H_2O$ bei Abgabe von 4 Molekülen Krystallwasser einen Verlust von 16,25 Proz. verlangt.

Berechnet:	Gefunden:
16,25	16,44.

Auch bei einem Versuch, das Krystallwasser durch Erhitzen im Wasserbade in einem getrockneten Wasserstoffstrome zu entfernen, erhielt ich Werte, die mit den durch direktes Erhitzen im Luftbade erhaltenen übereinstimmten.

I. 0,4564 g verloren 0,0724 g H_2O.
II. 0,9310 g verloren 0,1510 g H_2O.

Berechnet für einen Verlust von 4 Molekülen Wasser eines mit 6 Molekülen Wasser kryst. Berberins:	Gefunden: I.	II.
16,25	15,86	16,22.

Beim Aufbewahren über Schwefelsäure erleidet das Berberin ebenfalls einen Gewichtsverlust. Zwar wird das Wasser sehr langsam abgegeben, doch werden wahrscheinlich auch hier dem Berberin 4 Moleküle Krystallwasser entzogen. Allerdings erhielt ich erst nach monatelanger Aufbewahrung ein konstantes Gewicht, und zwar verloren 0,4733 g 0,0726 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
16,25	15,34.

Das auf letztere Art entwässerte Berberin zeigte jedoch keine einheitliche Farbe, indem die an der Oberfläche befindlichen Teile desselben etwas heller gefärbt waren, als die unteren; ich glaube daher hieraus schliefsen zu dürfen, dafs die Schwefelsäure auf die unteren Schichten nicht genügend einwirken konnte, trotzdem ich das Berberin in dünner Schicht der Einwirkung derselben überlassen hatte. Eine Probe dieses Berberins habe ich ebenfalls der Elementaranalyse unterworfen, auf die hierbei erhaltenen Resultate werde ich später zurückkommen. Das auf verschiedene Weise getrocknete Berberin benutzte ich noch zur Ausführung einiger Elementaranalysen, wobei ich jedoch die Beobachtung machte, dafs das zum Teil entwässerte Berberin mit grofser Begierde Feuchtigkeit anzog, so dafs ein genaues Wägen im offenen Schiffchen kaum möglich war. Ich erhielt bei einer derartigen Verbrennung Resultate, die nicht mit den für das Restprodukt $C_{20}H_{17}NO_4 + 2H_2O$ berechneten Werten übereinstimmten, sondern einem mit $2^1/_2$ Molekülen H_2O krystallisierten Berberin am nächsten kamen:

0,1621 g gaben 0,0846 H_2O und 0,3781 CO_2.

Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4 + 2^1/_2H_2O$:	Gefunden:
C 63,16	C 63,61
H 5,79	H 5,80.

Bei einer zweiten Elementaranalyse brachte ich daher das im Wasserstoffstrom getrocknete Berberin in das Platinschiffchen und dieses hierauf in ein verschliefsbares Wägerohr. Die während dieser Operation angezogene Feuchtigkeit versuchte ich alsdann durch Erhitzen auf 80 bis 90° im Luftbade wieder zu entfernen. Jedoch scheint bei dieser Temperatur ein $2^1/_2$ Moleküle Krystallwasser enthaltendes Berberin beständig zu sein, da auch hier die Elementaranalyse hierauf annähernd übereinstimmende Werte lieferte:

0,1645 g gaben 0,0841 H_2O und 0,3789 CO_2.

Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4 + 2^1/_2H_2O$:	Gefunden:
C 63,16	C 62,81
H 5,79	H 5,68.

Dagegen erhielt ich von dem im Luftbade getrockneten Berberin, als die Temperatur für kurze Zeit über 100° hinausgegangen war, Werte, die mit einem nur noch $1^1/_2$ Moleküle Wasser enthaltenden Berberin übereinstimmten, wogegen die Verbrennung eines genau bei 100°

getrockneten Präparats Resultate ergab, die annähernd ein noch 2 Moleküle Krystallwasser enthaltendes Berberin verlangt:

I. 0,1710 g gaben 0,0809 H_2O und 0,4126 CO_2

Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4 + 1^1/_2H_2O$:	Gefunden:
C 66,29	65,80
H 5,52	5,26.

II. 0,2031 g gaben 0,0907 H_2O und 0,4823 CO_2

Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4 + 2H_2O$:	Gefunden:
C 64,69	64,76
H 5,66	4,96.

Bemerken will ich noch, dafs das bei 100° im Luftbade getrocknete Berberin eine bedeutend dunklere Farbe besitzt, als das im Wasserstoffstrom getrocknete. Auch das im Wasserstoffstrom getrocknete Berberin zieht selbst in gut verschlossenen Gefäfsen mit Begierde Wasser an, so dafs eine Verbrennung, die von einem solchen Berberin ausgeführt wurde, Werte lieferte, die einem mit 3 Molekülen Wasser krystallisierten Berberin entsprechen:

0,1484 g gaben 0,0790 H_2O und 0,3332 CO_2

Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4 + 3H_2O$:	Gefunden:
C 61,69	61,24
H 5,91	5,91.

Die Elementaranalyse des durch Trocknen über Schwefelsäure entwässerten Berberins, welches annähernd 4 Moleküle Wasser verloren hatte (s. S. 612), lieferte Werte, welche zwischen denen lagen, die ein mit 2 Molekülen und ein mit $2^1/_2$ Molekülen Wasser krystallisiertes Berberin verlangt.

0,1716 g gaben 0,0885 H_2O und 0,4018 CO_2

Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4 + 2^1/_2H_2O$:	Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4 + 2H_2O$	Gefunden:
C 63,16	C 64,69	C 63,86
H 5,79	H 5,66	H 5,73.

Aus den vorstehenden Analysen dürften sich folgende Schlüsse ergeben. Das reine Berberin krystallisiert mit 6 Molekülen Wasser, giebt jedoch schon beim Trocknen zwischen Fliefspapier leicht ein halbes Molekül Wasser ab, welches beim Aufbewahren an feuchter Luft wieder aufgenommen wird, um dann in dieser Gestalt beständig zu bleiben.

Sowohl beim vorsichtigen Trocknen bei einer 100° nicht überschreitenden Temperatur, als auch durch Erhitzen im Wasserbade im Wasserstoffstrome werden 4 Moleküle Wasser abgegeben. Auch bei sehr langer Aufbewahrung über Schwefelsäure giebt das Berberin, allerdings sehr langsam, 4 Moleküle Wasser ab.

Das seines Krystallwassers zum Teil beraubte Berberin ist sehr unbeständiger Natur, indem es mit grofser Begierde Feuchtigkeit anzieht.

Je nach der beim Trocknen angewandten Temperatur resultiert somit das Berberin mit verschiedenem Wassergehalt: bei 80—90° getrocknet, hält das Berberin noch $2^1/_2$, bei 100° nur noch 2 Moleküle Wasser zurück. Wenige Grade über 100° erhitzt, tritt leicht schon eine Zersetzung desselben ein, so dafs es nur zuweilen gelingt, bei dieser Temperatur ein wasserärmeres unzersetztes Berberin zu erhalten.

Das aus dem Aceton-Berberin hergestellte Berberinum puriss. unterscheidet sich, wie bereits erwähnt, in seinem Verhalten, sowie im Schmelzpunkte wesentlich von dem *Berberinum purum* des Handels und der aus Berberinsulfat gewonnenen Base. Letztere schmilzt bei 145°, während das aus Aceton-Berberin hergestellte Berberin beim Erhitzen allmählich dunkler wird und daher kaum das Ablesen des Schmelzpunktes gestattet. Bei einer Temperatur von 150° war kaum eine Veränderung zu bemerken, über 150° fing es an sich allmählich dunkler zu färben.

Die wässerige Lösung des Berberins (aus Aceton-Berberin dargestellt) schied, mit Salzsäure versetzt, sofort ein salzsaures Salz aus, welches nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schöne gelbe Nadeln bildete, die in ihrer Zusammensetzung den Angaben C. Schilbach's (l. c.) vollkommen entsprachen.

Bei der Bestimmung des Wassergehalts verloren 0,3700 g 0,0600 H_2O = 16,21 Proz.

Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4 . HCl + 4H_2O$: Verlust von $4H_2O$:	Gefunden:
16,23 Proz.	16,21 Proz.

Auch nach dem mehrmaligen Umkrystallisieren aus Alkohol blieb der Krystallwassergehalt derselbe.

Es verloren hierbei 0,4528 g 0,0720 = 15,90 Proz.

Bei der Überführung des aus Aceton-Berberin dargestellten Berberins in Hydroberberin wurde ein Hydroberberin erhalten, welches den-

selben Schmelzpunkt zeigte, wie das aus dem käuflichen Berberinsulfat dargestellte (166,5°).

Methoxylbestimmungen.

Im Anschlufs an obige Daten möchte ich noch einige Methoxylbestimmungen erwähnen, die ich mit dem aus Aceton-Berberin hergestellten, chemisch reinen, jodwasserstoffsauren Berberin ausgeführt habe.

Nach der von Zeisel angegebenen Methode gaben

I. 0,2108 g 0,2160 AgJ.
II. 0,3126 g 0,3134 AgJ.

Substanz.	Get. AgJ.	Ber. AgJ.	Gef. Menge Methoxyl.	Ber. Menge Methoxyl.
I. 0,2108	0,2160	0,2139	13,51	13,39
II. 0,3126	0,3134	0,3173	13,22	13,39

Aus diesen Analysen ergiebt sich, dafs das Berberin, ebenso wie das Hydroberberin, zwei Methoxylgruppen enthält.

Während ich nach Abschlufs der Methoxylbestimmungen noch damit beschäftigt war, den Körper darzustellen, der nach dem Behandeln des Berberins mit Jodwasserstoffsäure zurückbleibt, wurde die Arbeit von W. H. Perkin jun.[1] veröffentlicht, der über diesen Gegenstand ebenfalls gearbeitet hatte. Ich brach deshalb meine bezüglichen Versuche ab.

Die von W. H. Perkin erhaltenen, das reine Berberin betreffenden Resultate, von denen ich erst nach Abschlufs der vorstehenden Versuche Kenntnis erhielt, mögen noch kurze Erwähnung finden. Perkin hat nach der Fleitmann'schen Methode reines Berberin der Formel $C_{20}H_{17}NO_4 + 5^1/_2H_2O$ erhalten, während es Schilbach nicht gelang nach dieser Methode ein chlorfreies Berberin zu gewinnen. W. H. Perkin giebt auf Grund der ausgeführten Analysen an, dafs das von ihm hergestellte Berberin mit $5^1/_2$ Molekülen Wasser krystallisiere, 3 Moleküle H_2O beim Erhitzen auf 100° abgebe und noch $2^1/_2$ Moleküle H_2O bei dieser Temperatur festhalte.

2. Berberin aus Berberinsulfat.
Nach Versuchen von Dr. Ch. F. Stubbe.

Die Darstellung von reinem Berberin aus Berberinsulfat gelangte, unter Anlehnung an das Verfahren von Fleitmann in folgender Weise zur Ausführung. Reines aus Aceton-Berberin dargestelltes Berberin-

[1] Journ. of the Chem. Soc. Febr. 1889.

sulfat wurde in heifsem Wasser gelöst und diese Lösung mit so viel starkem Barytwasser versetzt, bis in einer Probe der abfiltrierten Flüssigkeit keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen war. Die filtrierte, dunkelrotbraun gefärbte Flüssigkeit wurde hierauf durch Einleiten von CO_2, unter gleichzeitigem Erwärmen von Baryum befreit, sodann bei mäfsiger Wärme auf ein kleines Volum eingedampft und schliefslich über Ätzkalk der Krystallisation überlassen. Die hierdurch gewonnenen kleinen, rotbraunen Krystalle erwiesen sich nach dem Absaugen und Trocknen zwischen Fliefspapier als kohlensäurehaltig, dieselben wurden daher im Wasserstoffstrome bei 100° getrocknet, das restierende kohlensäure- und wasserfreie Berberin in möglichst wenig kohlensäurefreiem Wasser gelöst und letztere Lösung abermals über Ätzkalk verdunstet.

Das Berberin resultiert hierbei in rotgelben, kleinen Nadeln, welche sich von dem aus Aceton-Berberin bereiteten durch eine dunklere Färbung und vor allem durch die Fähigkeit, an feuchter Luft Kohlensäure anzuziehen, unterschieden. Ein weiterer bemerkenswerter Unterschied zwischen dem aus Aceton-Berberin und aus Berberinsulfat dargestellten Basen macht sich beim Trocknen bemerkbar. Während das aus Aceton-Berberin gewonnene Berberin, wie im vorstehenden erörtert ist, bei 100° im Wasserstoffstrome noch 2 Moleküle H_2O zurückhält, giebt das aus Berberinsulfat isolierte Berberin unter diesen Bedingungen seinen gesamten Gehalt an Krystallwasser ab. In Wasser und in Alkohol löst sich das Berberin ziemlich leicht zu einer gelbroten Flüssigkeit auf, dagegen ist es in Äther, Essigäther, Benzol und in Petroleumäther fast unlöslich.

Beim Liegen an trockener Luft, sowie über Schwefelsäure giebt das Berberin leicht einen Teil seines Krystallwassers ab.

Die Wasserbestimmungen der freien Base wurden im Liebigschen Trockenrohre im Wasserstoffstrome bei der Temperatur des siedenden Wassers ausgeführt. Es wurden hierbei folgende Werte gefunden:

1. 0,3448 g Substanz verloren 0,0724 g an Gewicht,
2. 0,4760 g „ „ 0,1078 g „ „
3. 0,3484 g „ „ 0,0765 g „ „

Diese Daten führen zu einer Verbindung der Formel $C_{20}H_{17}NO_4 + 5^1/_2H_2O$, jedoch hatte es den Anschein, als ob die verwendete Base bereits beim Trocknen zwischen Fliefspapier etwas verwittert war, umsomehr als die von Schreiber unter den gleichen Bedingungen aus-

geführten Bestimmungen einen Wassergehalt ergaben, der mit der Formel $C_{20}H_{17}NO_4 + 6H_2O$ im Einklang steht.

	Gefunden:			Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4 + 5^1/_2H_2O$:
	1.	2.	3.	
H_2O	20,99	22,64	21,95	22,81

Schreiber fand:							Berechnet für:
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	$C_{20}H_{17}NO_4 + 6H_2O$
H_2O	25,31	25,67	26,19	26,51	25,0	24,15	24,38

Da das nach dem Trocknen im Wasserstoffstrome zurückbleibende, dunkel rotbraun gefärbte, wasserfreie Berberin mit Begierde wieder Wasser und unter Umständen auch Kohlensäure anzieht, so wurde dasselbe vor der Elementaranalyse noch einmal im Platinschiffchen in einem verschliefsbaren Wägerohr getrocknet.

1. 0,2124 g wasserfreien Berberins ergaben 0,5538 g CO_2 und 0,1114 g H_2O
2. 0,1798 g ergaben 0,4752 g CO_2 und 0,0950 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4$:
	1.	2.	
C	71,53	72,03	71,62
H	5,82	5,87	5,08

Schreiber ermittelte folgende Daten:

	1.	2.	3.	4.
C	71,18	71,22	71,26	—
H	5,74	5,69	5,70	—
N	—	—	—	4,01

Die Analysen, welche aus dem direkt aus Aceton-Berberin dargestellten Berberin ausgeführt wurden, standen mit denen im Einklang, welche von R. Gaze im vorstehenden mitgeteilt sind.

Wie bereits erwähnt, zieht das aus Berberinsulfat dargestellte Berberin an feuchter Luft Kohlensäure an; Schreiber will sogar daraus ein Berberincarbonat von der Formel $C_{20}H_{17}NO_4$, $H_2CO_3 + 5H_2O$ erhalten haben. Zur Prüfung dieser an sich etwas auffälligen Angabe wurde reines, aus Berberinsulfat dargestelltes Berberin in Alkohol gelöst und in diese Lösung, unter starkem Abkühlen, trockenes Kohlensäureanhydrid eingeleitet. In der That scheiden sich hierbei gelbe, nadelförmige Krystalle aus, deren Menge sich beim ruhigen Stehen noch vermehrte. Dieselben erwiesen sich nach dem Sammeln und Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur als stark kohlensäurehaltig.

Da diese Verbindung bei 100° im Wasserstoffstrome sowohl ihr Krystallwasser, als auch ihren Gehalt an CO_2 vollständig abgiebt, so konnten beide Körper unter diesen Bedingungen mittels gewogenem Chlorcalcium- und Kaliapparate direkt zur Wägung gebracht werden. Die Produkte verschiedener Darstellungen ergaben hierbei folgende Werte.

1. 0,3156 g Substanz lieferten 0,0546 g H_2O und 0,0194 g CO_2
2. 0,3524 g „ „ 0,0673 g „ „ 0,0127 g „
3. 0,4836 g „ „ 0,105 g „ „ 0,0364 g „
4. 0,3966 g „ „ 0,0742 g „ „ 0,0336 g „
5. 0,2772 g „ „ 0,048 g „ „ 0,021 g „

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.
H_2O	17,3	19,09	21,71	18,7	17,35
CO_2	6,14	3,57	7,52	8,49	7,61

Aus vorstehenden Daten geht hervor, dafs bei den verschiedenen Darstellungen Produkte von sehr verschiedener Zusammensetzung gebildet werden, von denen jedoch keines der von Schreiber acceptierten Formel entspricht.

Schreiber fand:

	1.	2.	Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4$, $H_2CO_3 + 5H_2O$:
H_2O	20,45	23,51	22,29
CO_2	10,79	9,03	9,03

Das nach dem Trocknen im Wasserstoffstrome restierende wasser- und kohlensäurefreie, dunkelbraun gefärbte Berberin lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2818 g ergaben 0,739 g CO_2 und 0,1272 g H_2O

	Gefunden: Stubbe:	Schreiber:	Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4$:
C	71,52	71,40	71,62
H	5,01	5,51	5,08

b) Einwirkung von Brom auf Berberinsulfat.

Versetzt man eine wässerige, erkaltete Berberinsulfatlösung mit Bromwasser, so entsteht zunächst ein gelber, amorpher Niederschlag, der sich bei weiterem Zusatz vermehrt, dabei eine dunklere Färbung annimmt und schliefslich, nachdem Bromwasser im Überschufs hinzugefügt ist, eine dunkelrotbraune Farbe besitzt. Nach 12stündigem Stehen wurde der aus einem Perbromid bestehende Niederschlag ab-

gesaugt, mit destilliertem Wasser nachgewaschen, die eine Hälfte auf einem Thonteller getrocknet, die andere Hälfte dagegen mit Alkohol angerieben und 12 Stunden lang stehen gelassen. Hierbei nahm der Niederschlag eine bedeutend hellere Färbung an, während sich die Flüssigkeit rotbraun färbte. Nach Entfernung der Mutterlauge wurde der Niederschlag nochmals mit Alkohol angerieben, nach einiger Zeit auf einem Filter gesammelt und so lange mit Alkohol ausgewaschen, bis letzterer nur noch schwach gelb gefärbt ablief. Das nach dem Trocknen zwischen Fliefspapier erhaltene lufttrockene Pulver besafs eine hellbraune Farbe. Der Bromgehalt desselben wurde nach Carius bestimmt; 0,2641 g lieferten 0,2668 g AgBr = 42,98 Proz. Br.

Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4Br_2HBr$:	Gefunden:
Br. 41,66 Proz.	42,98 Proz.

Das ursprünglich gebildete Perbromid, dem, wie die nachstehende Analyse zeigt, die Formel $C_{20}H_{17}NO_4Br_4,HBr$ zukommt, giebt demnach schon beim Behandeln mit kaltem Alkohol zwei Atome Brom ab und geht hierdurch in bromwasserstoffsaures Berberindibromid über. Die Versuche, die mit verschiedenen Lösungsmitteln behufs Umkrystallisierung dieses Präparates ausgeführt wurden, waren nicht von dem erwünschten Erfolge begleitet. Es wurden zwar stets Krystalle erhalten, jedoch kennzeichneten sich dieselben durch ihre Krystallform und ihre sonstigen Eigenschaften als bromwasserstoffsaures Berberin. Beim Erhitzen des lufttrockenen Präparates bei 100° bis zum konstanten Gewicht beobachtete ich bei 2 Proben verschiedener Provenienz zwar denselben Gewichtsverlust, jedoch gaben die von dem Restprodukt ausgeführten Brombestimmungen so differierende Resultate, dafs sich aus denselben keine weiteren Schlüsse ziehen lassen.

I. 0,5599 g verloren 0,1275 g = 22,77 Proz.
II. 0,4502 g „ 0,1017 g = 22,58 „

Bei den Brombestimmungen nach Carius ergab Probe I folgende Daten:

0,2282 g 0,1493 AgBr = 27,84 Proz. Br.
0,2032 g 0,1340 AgBr = 28,06 Proz. Br.,

aus Probe II:

0,3463 g 0,1687 AgBr = 20,73 Proz. Br.

Das bromwasserstoffsaure Berberindibromid verlangt bei einem Verlust von 2 Atomen Brom einen Verlust von 27,77 Proz., bei einem

Verlust von Bromwasserstoff einen solchen von 14,06 Proz.; der beobachtete Gewichtsverlust liegt somit in der Mitte zwischen beiden Werten. Das Restprodukt müfste, wenn $C_{20}H_{17}NO_4.HBr$ zurückgeblieben wäre, einen Gehalt von 19,47 Proz. Brom, dagegen wenn $C_{20}H_{17}NO_4Br_2$ resultiert hätte, einen Gehalt von 32,32 Proz. Brom haben. Es scheint daher bei dem Erhitzen eine tiefer greifende Veränderung des bromwasserstoffsauren Berberindibromids einzutreten, die durch die erhaltenen Resultate keine Erklärung findet.

Um das ursprünglich gebildete Perbromid, welches bei der Aufbewahrung merklich Brom abdunstete, in einen krystallinischen Zustand überzuführen, stellte ich Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln an, ohne jedoch dabei zu einem befriedigenden Resultate zu gelangen. Nur als ich das Perbromid mit Aceton übergofs und etwas Chloroform hinzufügte, gelang es mir, aus der filtrierten Lösung Krystalle von dunkelroter Farbe zu erhalten, die im auffallenden Lichte einen grünen Glanz zeigten. Leider war die Ausbeute eine so geringe, dafs auf die Analyse verzichtet werden mufste.

Ich sah mich deshalb veranlafst, das Perbromid im amorphen Zustande der Analyse zu unterwerfen. Zu diesem Zweck liefs ich es im fein zerriebenen Zustande im Exsiccator so lange über Ätzkalk liegen, bis der Bromgeruch vollkommen verschwunden war. Die Farbe des Perbromids ging hierbei aus einer dunkelrotbraunen in eine rotbraune über.

Der Bromgehalt wurde nach Carius bestimmt; 0,2515 g gaben 0,3146 AgBr.

Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4.Br_4.HBr$:	Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4.Br_4.HBr+H_2O$:	Gefunden:
Br. 54,35	Br. 53,05	53,22.

Aus den angeführten Versuchen ergiebt sich folgendes. Beim Behandeln einer wässerigen Berberinsulfatlösung mit Brom im Überschufs entsteht zunächst ein bromwasserstoffsaures Berberintetrabromid, welches beim Behandeln mit kaltem Alkohol zwei Atome Brom abspaltet und in bromwasserstoffsaures Berberindibromid übergeht. Dieses bromwasserstoffsaure Berberindibromid giebt beim Erwärmen mit Alkohol zwei weitere Bromatome ab und geht hierdurch in bromwasserstoffsaures Berberin über. Aus dem Verhalten des Perbromids gegen Alkohol geht ferner hervor, dafs die 4 Bromatome nur addierend auf das Berberin eingewirkt haben, und zwar scheinen 2 Bromatome lockerer ge-

bunden zu sein als die beiden anderen. Die leichte Überführbarkeit des bromwasserstoffsauren Berberintetrabromids in bromwasserstoffsaures Berberin, welche sich schon durch Behandlung mit siedendem Alkohol vollständig vollzieht, schliefst die Annahme aus, dafs durch die addierten Bromatome die Lösung doppelter Kohlenstoffbindungen stattgefunden hat. Das Gesamtverhalten des gebildeten Berberintetrabromids weist darauf hin, dafs dasselbe nur als ein leicht zersetzbares Perbromid anzusprechen ist.

Bromoform-Berberin.

E. Schmidt[1] war es zuerst gelungen, nachzuweisen, dafs das Berberin im frisch gefällten Zustande imstande ist, mit Chloroform eine gut krystallisierende, sehr beständige Verbindung zu liefern, welche er als Chloroform-Berberin $C_{20}H_{17}NO_4.CHCl_3$ bezeichnete. H. Schreiber (l. c.), der sich später mit demselben Gegenstande beschäftigte, hat aufser dem Chloroform-Berberin auch noch ein, allerdings wenig beständiges Dichloroform-Berberin von der Zusammensetzung $C_{20}H_{17}NO_4CHCl_3 + CHCl_3$ erhalten.

Auf Veranlassung des Herrn Professor E. Schmidt stellte ich Versuche darüber an, ob das Berberin unter den gleichen Bedingungen imstande ist, auch mit Bromoform eine analoge Verbindung einzugehen.

Zu diesem Zwecke wurde Berberinsulfat durch Schütteln mit Wasser möglichst fein suspendiert und die Mischung hierauf mit Natronlauge stark alkalisch gemacht. Wurde hierauf Bromoform zugefügt, die Mischung einige Zeit kräftig geschüttelt und dann auf dem Wasserbade erwärmt, so setzte sich das Bromoform alsbald als dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit zu Boden: das frisch gefällte Berberin war somit von dem Bromoform aufgenommen worden, umsomehr als die wässerige Flüssigkeit vollkommen dünnflüssig geworden war und nur noch wenig gefärbt erschien. Nach Entfernung der oberen alkalischen Flüssigkeit und Abspülen der Bromoformlösung mit Wasser brachte ich letztere in eine Porzellanschale und dampfte dieselbe bei möglichst niedriger Temperatur zu einer breiartigen Masse ein. Den hierbei erhaltenen Rückstand behandelte ich alsdann in der Kälte mit 96 prozentigem Alkohol, trennte das Ungelöste von dem Gelösten durch Absaugen und spülte ersteres mit wenig Alkohol nach. Den hierbei verbliebenen

[1] Archiv d. Pharm. 1887, Febr. 2.

Rückstand versuchte ich dann, behufs weiterer Reinigung, in Bromoform zu lösen. Während jedoch das Chloroform ein sehr gutes Lösungsmittel für das Chloroform-Berberin ist, verhielt sich das Bromoform-Berberin gegen Bromoform wesentlich anders. Das aus 4 g Berberinsulfat erhaltene Reaktionsprodukt löste sich in ca. 25 g Bromoform, selbst auch beim Erwärmen nicht vollständig auf. Ich trennte daher das Gelöste von dem Ungelösten durch Absaugen, überschichtete die Lösung mit Alkohol und überliefs das Ganze einige Zeit sich selbst. Eine Abscheidung eines krystallisierten Körpers konnte jedoch hierbei nicht beobachtet werden. Ich versuchte daher, das Reaktionsprodukt mit anderen Lösungsmitteln in Lösung zu bringen. Aceton löste dasselbe zwar in der Kälte fast vollständig auf, jedoch wirkte dasselbe zersetzend ein, indem die aus der Lösung krystallisierenden, gelben, nadelförmigen Krystalle sich schon durch ihr Äufseres und ihre Eigenschaften als bromwasserstoffsaures Berberin charakterisierten. Essigäther und Benzol lösten das Reaktionsprodukt in der Kälte nur zum Teil, und zwar ebenfalls unter Zersetzung auf, wenigstens krystallisierte aus diesen Lösungen ebenfalls nur bromwasserstoffsaures Berberin aus.

Sehr eigentümlich ist das Verhalten des Chloroforms gegen das Reaktionsprodukt. Behandelte ich letzteres in der Kälte mit Chloroform, so löste sich dasselbe sehr leicht und fast vollständig darin auf. Nach dem Filtrieren der erhaltenen Lösung und Schichten derselben mit Alkohol bildeten sich nach einiger Zeit gut ausgebildete Krystalle, welche nach dem Entfernen der Mutterlauge und Abspülen mit Alkohol eine gelblich-braune Farbe besafsen. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 178°/179°.

Liefs schon der Schmelzpunkt und die Krystallform darauf schliefsen, dafs in den erhaltenen Krystallen kein Bromoform-Berberin, sondern Chloroform-Berberin vorlag, so wurde dies weiter bestätigt durch die nach Carius ausgeführte Halogenbestimmung, welche Werte lieferte, die mit den für Chloroform-Berberin berechneten sehr gut übereinstimmen.

0,2706 g gaben 0,2551 AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4.CHCl_3$:	Gefunden:
Cl 23,43	23,32.

Die Halogenbestimmung an sich konnte jedoch hier nicht allein mafsgebend für die Annahme von Chloroform-Berberin sein; denn nahm

ich das erhaltene Halogensilber als Bromsilber an, so ergaben sich Werte, die auch annähernd für Bromoform-Berberin stimmen.

0,2706 g gaben 0,2551 AgBr.

Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4.CHBr_3$:	Gefunden:
Br 40,81	40,12.

Um zu entscheiden, ob in den vorliegenden Krystallen Chlor oder Brom enthalten war, verpuffte ich etwa 0,1 g davon in einem Silbertiegel mit chlorfreiem Salpeter. Die wässerige Lösung der Schmelze versetzte ich dann, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, mit Silbernitratlösung, wodurch eine rein weifse Fällung hervorgerufen wurde, die sofort auf Zusatz von Ammoniak verschwand. Hiedurch war somit erwiesen, dafs in den erhaltenen Krystallen kein Bromoform-Berberin, sondern nur Chloroform-Berberin vorlag.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs das Bromoform höchst wahrscheinlich imstande ist, mit Berberin eine sehr lockere Verbindung, das Bromoform-Berberin, zu bilden. Die in den Bereich der Untersuchung gezogenen Lösungsmittel wirken jedoch schon in der Kälte zersetzend auf dasselbe, unter Bildung von bromwasserstoffsaurem Berberin, ein. Chloroform spaltet das Bromoform glatt ab und bildet infolgedessen Chloroform-Berberin.

Im Anschlufs hieran mögen einige geometrische Eigenschaften des Chloroform-Berberins Erwähnung finden, über welche E. Hoefinghoff[1] genaue Untersuchungen angestellt hat, denen ich folgendes entnehme:

Die bis zu 6 mm hohen und 3 mm dicken Krystalle des Chloroform-Berberins gehören dem triklinen System an und zeigen im einfachsten Falle die Flächen b = $\infty P\bar{\infty}$ 010 . t = $\infty P'$ 110 . a = $\infty P\infty$ 100 . m = P, 111 und p =, P, $\bar{\infty}$ 101 und gleichen dann den Gipskrystallen von der Kombination —P, ∞P, $\infty P\bar{\infty}$; häufig sind sie flächenreicher. Sie sind im allgemeinen dicktafelig nach b, im übrigen teilweise nach der Zone m : p, teilweise nach der Zone a : t gestreckt.

Aus den gemessenen und von Hoefinghoff ausführlich mitgeteilten Winkeln a : b = 70° 10′, t : b = 124° 7′, c : b = 90° 28′, c : m = 133° 13′, c : a = 95° 37′ ergiebt sich das Axenverhältnis

$$\breve{a} : b : \acute{c} = 0{,}98126 : 1 : 0{,}78979,$$

[1] Zeitschr. für Naturw. Bd. LXII. 4. F. VIII. Bd. p. 44 u. f.

ferner die schiefen Axen- und Hauptschnittswinkel, gemessen im Oktanten vorn rechts oben

$\alpha = 92^0\ 31'\ 52''$	$A = 90^0\ 28'$
$\beta = 96^0\ 8'\ 32''$	$B = 95^0\ 37'$
$\gamma = 70^0\ 1'\ 2''$	$C = 70^0\ 10'$

Deutliche Spaltbarkeit nach dem Makropinakoid a = 100 ist zu beobachten.

Dichloroform-Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4 . CHCl_3 + CHCl_3$.
Nach Versuchen von Dr. H. Schreiber.

Wird das rohe Chloroform-Berberin (vgl. diese Zeitschr. 1887, S. 145) heifs in wenig Chloroform gelöst und diese Lösung dann mit Alkohol geschichtet, so scheiden sich rasch lange, prismatische Krystalle aus, welche häufig zu Rosetten gruppiert sind. Dieselben lassen sich leicht durch Auslesen von den sich langsamer ausscheidenden triklinen Krystallen des Chloroform-Berberins trennen. Bei der Aufbewahrung verlieren diese prismatischen Krystalle bald ihre Durchsichtigkeit; beim Erwärmen erleiden sie eine Zersetzung unter Abgabe von Chloroform.

0,6942 g dieser Verbindung verloren über Schwefelsäure innerhalb 24 Stunden nur 0,0035 g an Gewicht, dagegen war bei 100° ein Gesamtverlust von 0,143 g zu konstatieren = 20,59 Proz. Eine Verbindung, welche auf ein Mol. Berberin zwei Mol. Chloroform enthält, würde bei einem Verluste von 1 Mol. $CHCl_3$ 20,80 Proz. abgeben müssen.

Die bei 100° getrockneten Krystalle dieser neuen Verbindung zerfielen leicht zu einem feinen gelben Pulver, welches sich leicht in Chloroform löste. Wurde letztere Lösung dann von neuem mit Alkohol geschichtet, so schied sich Chloroform-Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4 . CHCl_3$, in den charakteristischen triklinen Krystallen aus.

I. 0,20945 g letzterer Krystalle ergaben nach Carius 0,2003 g AgCl.
II. 0,1671 g ergaben 0,1627 g AgCl.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{20}H_{17}NO_4 . CHCl_3$:
Cl	23,65	24,08	23,43.

0,3685 g Dichloroform-Berberin ergaben nach Carius 0,5405 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4 . 2CHCl_3$:
Cl 36,28	37,1.

Das Dichloroform-Berberin nimmt ebenso wie das Monochloroform-Berberin am Licht bald eine dunklere Farbe an. Da das Dichloroform-

Berberin schon bei 100° ein Mol. Chloroform abgiebt und sich hierdurch in das beständige Monochloroform-Berberin verwandelt, so kann wohl angenommen werden, dafs dieses zweite Mol. Chloroform nur nach Art des Krystallwassers oder Krystallalkohols gebunden ist.

Alkohol-Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4 . C_2H_5 . OH$.
Nach Versuchen von Dr. H. Schreiber.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden je 5 g Berberinsulfat mit 50 ccm Wasser angeschüttelt, die Mischung hierauf mit so viel starker Natronlauge versetzt, bis sich der entstandene Berberinniederschlag nicht mehr vermehrte, und hierauf nach und nach mit 200 ccm Äther, unter Zusatz von etwas absolutem Alkohol, ausgeschüttelt. Wurde alsdann die ätherisch-alkoholische, hellgelb gefärbte Lösung der Winterkälte ausgesetzt, so schieden sich harte, halbkugelige, gelbe, strahlig gruppierte Massen aus. Da es nicht gelang, diese Massen ohne Zersetzung umzukrystallisieren, so wurden dieselben nach Entfernung der Mutterlauge im lufttrockenen Zustande zur Analyse verwendet.

I. 0,2353 g Substanz ergaben 0,59745 g CO_2 und 0.1308 g H_2O.
II. 0.2010 g Substanz ergaben 0,5127 g CO_2 und 0,11415 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{20}H_{17}NO_4 . C_2H_5 . OH$:
C	69,24	69,56	69,27
H	6,17	6,31	6,05.

Durch Wasser wird das Alkohol-Berberin in seine Componenten zerlegt.

c) Verhalten von frisch gefälltem Berberin gegen Äthylenbromid, Äthylenchlorid und Jodäthyl.

Nach Versuchen von Dr. Ch. F. Stubbe.[1]

Nachdem durch Einwirkung von Berberin auf Aceton das Aceton-Berberin, durch Einwirkung von Chloroform das Chloroform-Berberin und das Dichloroform-Berberin von Schreiber und von E. Schmidt (l. c.) dargestellt worden waren, schien es nicht ohne Interesse zu sein, auch das Verhalten des frisch gefällten Berberins gegen obige Halogenverbindungen zu studieren.

[1] Inaug.-Dissert., Erlangen 1890.

1. Berberin und Äthylenbromid.

Zur Darstellung des Berberin-Äthylenbromids wurde fein zerriebenes Berberinsulfat in Wasser suspendiert, die Mischung mit Natronlauge im Überschufs versetzt und hierauf Äthylenbromid in reichlicher Menge zugefügt. Nachdem die Mischung unter häufigem Umschütteln 24 Stunden gestanden hatte, wurde der gebildete Niederschlag mittels Saugpumpe abgesogen und hierauf in heifsem Alkohol gelöst. Die nach dem Erkalten dieser Lösung ausgeschiedenen gelben, nadelförmigen Krystalle konnten durch Umkrystallisieren aus Alkohol leicht gereinigt werden. Die Analyse derselben ergab folgende Daten:

1. 0,5016 g Substanz verloren bei 100° 0,0368 g H_2O.
2. 0,4806 g „ „ „ „ 0,036 g „
3. 0,5332 g „ „ „ „ 0,0410 g „
4. 0.153 g wasserfreier Substanz ergaben nach Carius 0,0707 g AgBr.
5. 0,1654 g „ „ „ 0,0737 g AgBr.
6. 0,1638 g „ „ „ nach Kjeldahl 0,00476 g N.
7. 0,1784 g „ „ „ 0,005054 g N.
8. 0,155 g „ „ „ 0,325 g CO_2 u. 0,0704 g H_2O.

Diese Werte führen zu der Formel des bromwasserstoffsauren Berberins: $C_{20}H_{17}NO_4 . HBr + 2H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	57,69	57,18	—	—
H	4,34	5,04	—	—
N	3,37	2,90	2,83	—
Br	19,21	19,67	18,98	—
H_2O	7,96	7,68	7,33	7,49.

Aus diesen Werten geht hervor, dafs bei der Einwirkung von Äthylenbromid auf frisch in alkalischer Lösung gefälltes Berberin kein Berberinäthylenbromid, sondern nur bromwasserstoffsaures Berberin gebildet wird. Berberinäthylenbromid, $C_{20}H_{17}NO_4 . C_2H_4Br_2$, würde folgende Werte verlangen:

C	50,48
H	4,01
N	2,67
Br	36,59.

2. Berberin und Äthylenchlorid.

Bei der Einwirkung von Äthylenchlorid auf Berberin resultierten unter obigen Bedingungen ebenfalls gelbe, nadelförmige, glänzende Krystalle, deren Analyse folgende Werte ergab:

1. 0,5344 g Substanz verloren bei 100° 0,0464 g H_2O.
2. 0,1408 g getrockneter Substanz ergaben nach Carius 0,0529 g AgCl.
3. 0,175 g wasserfreier Substanz lieferten nach Kjeldahl 0,0063 g N.
4. 0,1123 g wasserfreier Substanz ergaben 0,2642 g CO_2 und 0,0452 g H_2O.

Diese Daten führen zu der Formel des salzsauren Berberins: $C_{20}H_{17}NO_4,HCl + 2H_2O$ (aus Alkohol krystallisiert [1]):

Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4,HCl + 2H_2O$:	Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4 . C_2H_4Cl_2$:
C	64,59	64,16	60,83
H	4,85	4,47	4,83
N	3,78	3,60	3,22
Cl	9,55	9,28	16,35
H_2O	8,84	8,67	—

Bei der Einwirkung von Äthylenchlorid auf Berberin bildet sich somit unter obigen Bedingungeu auch nur salzsaures Berberin, dagegen kein Berberinäthylenchlorid.

3. Berberin und Äthyljodid.

Wirkt Jodäthyl auf Berberin unter obigen Bedingungen ein, so resultiert ein rotbrauner Niederschlag, welcher durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gelbrote, nadelförmige Krystalle liefert. Dieselben erwiesen sich bei der Analyse als wasserfrei.

1. 0,2016 g ergaben nach Carius 0,0522 g AgJ.
2. 0,1546 g ergaben nach Kjeldahl 0,004284 g N.
3. 0,1742 g ergaben 0,342 g CO_2 und 0,0754 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4 . C_2H_5J$:	Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4,HJ$:
C	53,54	53,77	51,83
H	4,80	4,49	3,88
N	2,77	2,86	3,02
J	25,89	25,84	27,40.

Aus obigen Daten geht hervor, dafs durch Einwirkung von Äthyljodid auf frisch in alkalischer Lösung gefälltes Berberin in der That ein Additionsprodukt, das Berberinäthyljodid, gebildet wird.

---

[1]) Aus verdünnter wässeriger Lösung krystallisiert das Berberinhydrochlorid mit 4 Mol. H_2O.

d) Verhalten des Berberins gegen Alkyljodide.

Nach Versuchen von Dr. Ch. F. Stubbe.

1. Einwirkung von Jodäthyl.

Die Einwirkung von Jodäthyl auf Berberin wurde zuerst von Henry[1] untersucht. Henry erhielt hierbei, ebenso wie Boeringer,[2] Berberinäthyljodid, wogegen Perrins und Jörgensen[3] sowie später Court (l. c.) bei der Behandlung von Berberin mit Jodmethyl und mit Jodäthyl nur Berberinhydrojodid isolieren konnten. Schreiber, welcher sich auf Veranlassung von Herrn Professor E. Schmidt mit dem gleichen Gegenstande beschäftigte, schliefst sich in seinen Beobachtungen den Angaben von Henry und Boeringer an. Da das Verhalten des Berberins gegen Jodalkyle zur Kennzeichnung desselben als tertiäre Base von Wichtigkeit ist, schien eine Wiederholung dieser Versuche wünschenswert zu sein. 5 g reines, aus Aceton-Berberin dargestelltes Berberin wurden zu diesem Zwecke mit 10 g Jodäthyl 6 Stunden lang in einer Druckflasche im Wasserbade erhitzt und der nach dem Abdestillieren des überschüssigen Jodäthyls verbleibende Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten hierdurch gelbe, nadelförmige, wasserfreie Krystalle. Die Analyse derselben ergab folgende Zahlen:

1. 0.1666 g Substanz lieferten nach Carius 0,0796 g AgJ.
2. 0,2415 g „ „ „ „ 0,117 g AgJ.

	Gefunden:			Berechnet für	Berechnet für
	1.	2.	Schreiber:	$C_{20}H_{17}NO_4 . C_2H_5J$:	$C_{20}H_{17}NO_4 . HJ$:
J	25,81	26,33	26,11	25,84	27,40.

Die vorstehenden Daten führen somit zu der Formel eines Berberinäthyljodids, $C_{20}H_{17}NO_4 . C_2H_5J$.

Zur Überführung des Berberinäthyljodids in die entsprechende Ammoniumbase wurde die Lösung desselben in verdünntem Alkohol mit frisch gefälltem Silberoxyd digeriert und das Filtrat über Ätzkalk verdunstet. Die hierdurch resultierende gelbe Masse wurde hierauf zur weiteren Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert. Die auf diese Weise, namentlich beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung, gewonnenen kleinen, gelben Krystalle durften wohl als die gesuchte Ammoniumbase

[1] Annalen d. Chem. 115, S. 132.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. 1885.
Annalen d. Chem. Suppl. 2, S. 183.

anzusprechen sein. Dieselben erwiesen sich jedoch bei weiterer Prüfung als kohlensäurehaltig, so dafs die Analyse wenig Erfolg versprach. Die Krystalle wurden daher durch Lösen in salzsäurehaltigem Wasser in das Chlorid verwandelt und letzteres durch Umkrystallisieren in gut ausgebildete, gelbe, nadelförmige Krystalle übergeführt. Die Analyse derselben ergab folgende Zahlen:

1. 0,2016 g verloren bei 100° 0,03 g an Gewicht.
2. 0,1580 g „ „ „ 0,0243 g „ „
3. 0,1762 g der getrockneten Substanz lieferten nach Carius 0,061 g AgCl.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{20}H_{17}NO_4 . C_2H_5Cl + 4H_2O$:
H_2O	14,88	15,37	—	15,26
Cl	—	—	8,56	8,88

Aus vorstehenden Beobachtungen dürfte hervorgehen, dafs das Berberin in der That als eine tertiäre Base anzusprechen ist.

2. Einwirkung von Jodamyl.
Nach H. Schreiber.

Zur Bestätigung vorstehender Beobachtungen schien es nicht ohne Interesse zu sein, noch ein kohlenstoffreicheres Alkyljodid auf Berberin einwirken zu lassen, da das hierbei zu erwartende Additionsprodukt eine noch gröfsere Differenz im Jodgehalte gegen das Berberinhydrojodid zeigen mufste. Zu diesem Zwecke wurde reines Berberin mit Jodamyl in einer Druckflasche mehrere Stunden lang im Wasserbade erhitzt und die nach dem Verjagen des überschüssigen Jodamyls verbleibende gelbe Masse hierauf aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die hierdurch gewonnenen gelben, nadelförmigen Krystalle erwiesen sich als wasserfrei. Die Analyse derselben ergab:

0,1467 g lieferten nach Carius 0,06505 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4 . C_5H_{11}J$:	Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4 . HJ$:
J 23,96	23,80	27,40.

Diese Daten beweisen, dafs auch hier ein Additionsprodukt von Berberin und Amyljodid und kein Berberinhydrojodid gebildet worden war.

Wird dieses Berberinamyljodid in verdünnt-alkoholischer Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd digeriert, so resultiert auch hier eine entsprechende, in kleinen, gelben Säulen krystallisierende Ammoniumbase.

e) Einwirkung von Schwefelammonium auf reines Berberin und auf Berberinsulfat.

Auf Veranlassung des Herrn Professor E. Schmidt zog ich die Einwirkung des Schwefelammoniums auf reines Berberin und auf Berberinsulfat auch in den Kreis meiner Untersuchungen, um hierdurch gewisse Zweifel über die Natur der hierbei gebildeten Reaktionsprodukte zu beseitigen.

Fügt man gelbes Schwefelammonium zu der Lösung des reinen Berberins oder des Sulfats, so entstehen ganz verschiedenartig aussehende Niederschläge. Man hat es ganz in der Hand, je nach der Konzentration und der Temperatur der Lösungen amorphe oder krystallisierte Niederschläge hervorzubringen, die in der Farbe von hellbraun bis dunkelbraun, ja fast bis schwarz schwanken können.

Will man die schon von E. Schmidt[1] beschriebenen und analysierten, sammetbraunen, nadelförmigen Krystalle erhalten, so gelangt man am besten auf folgende Weise zu dem gewünschten Ziel.

2 g Berberinsulfat werden mit 100 g Wasser und der gleichen Menge Alkohol auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt. Die filtrierte Lösung wird zum Kochen erhitzt, 150 g gelbes Schwefelammonium hinzugefügt und durchgeschüttelt.

Zuerst bleibt das Ganze vollkommen klar, doch schon nach sehr kurzer Zeit fangen an, sich gut ausgebildete, rotbraune Nadeln auszuscheiden, die sich bis zum Erkalten der Flüssigkeit vermehren. Am vorteilhaftesten ist es, die erhaltenen Krystalle nach dem Erkalten der Flüssigkeit sofort abzufiltrieren, zuerst mit Alkohol, dann mit Äther nachzuwaschen, bis derselbe farblos abläuft, und dieselben nach dem raschen Trocknen zwischen Fliefspapier sofort der Analyse zu unterwerfen.

Zu gut ausgebildeten Krystallen kann man auch in der Weise gelangen, dafs man die wässerig-alkoholische Berberinlösung mit gelbem Schwefelammonium versetzt, das Ganze bis zur Lösung des entstandenen Niederschlages erwärmt und dann der Krystallisation überläfst. E. Schmidt (l. c.), der zuerst das Berberinpolysulfid aus Berberinsulfat darstellte, nahm das Vorhandensein eines Berberinhexasulfids an. O. Sasse, der die betreffenden Analysen ausführte, fand hierbei

[1] Diese Zeitschr. 1887, 148.

Werte, die sehr gut mit denen übereinstimmten, welche die Verbindung $(C_{20}H_{17}NO_4)_2H_2S_6$ verlangt. O. Sasse ermittelte:

I. 27,75 Proz.
II. 27,54 Proz.
III. 27,73 Proz. $As_2S_3 + S$, 21,66 Proz. S aus dem $As_2S_3 + S$ der Analyse 3, und 22,10 Proz. S

bei direkter Bestimmung nach Carius, während die Theorie für $(C_{20}H_{17}NO_4)_2H_2S_6$

28,01 Proz. $As_2S_3 + S$
und 22,22 Proz. S

verlangt.

H. Schreiber (l. c.), der speziell die reine Base in den Kreis seiner Untersuchungen zog, erhielt bei einem aus Berberinsulfat dargestellten Polysulfid Zahlen, die mit denen eines Hexasulfids übereinstimmten. Aus dem aus der reinen Base dargestellten Polysulfid gelangte er dagegen zu Zahlen, die für die Annahme eines Berberintetrasulfids sprachen.

Die Bestimmungen des Schwefelgehaltes führte ich in diesen Polysulfiden nach dem A. W. Hofmann'schen[1] Verfahren aus. Ich wog das Polysulfid direkt in die As_2O_3 enthaltende Salzsäure, liefs erst kalt einwirken, kochte dann bis zur vollkommenen Zersetzung des Polysulfids — die letzten Proben erwärmte ich nur auf dem Wasserbade —, sammelte das ausgeschiedene $As_2S_3 + S$ auf einem genau gewogenen Filter und wusch dasselbe so lange mit heifsem, destilliertem Wasser nach, bis das Ablaufende vollkommen farblos war und mit salpetersaurer Silberlösung nicht die geringste Opalisierung mehr gab.

Sonderbarerweise standen jedoch die nach dem Hofmann'schen Verfahren gefundenen Zahlen nicht im Einklang mit den Werten, die bei der direkten Bestimmung des Schwefels ermittelt wurden. Die bezüglichen Analysen ergaben folgende Daten:

I. Polysulfid aus Berb. pur. Merck (schwarz). 0,7070 g gaben 0.1541 $As_2S_3 + S = 21,79$ Proz.,
nach der Oxydation 0,9718 $BaSO_4 = 0,13346$ S = 18,87 Proz.
II. Polysulfid aus Berb. pur. Merck (rotbraun). 0,5896 g gaben 0,1157 $As_2S_3 + S = 19,62$ Proz.,
nach der Oxydation 0,7838 $BaSO_4 = 0,10764$ S = 18,25 Proz.
IIIa. Polysulfid aus Berb. pur. Merck (rotbraun). 0,5104 g gaben 0,1012 $As_2S_3 + S = 19,82$ Proz.,
nach der Oxydation 0,7107 $BaSO_4 = 0,0976$ S = 19,12 Proz.

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. X. 1090.

III b. Dieselbe Probe wie III a. 0,5316 g gaben 0,1055 $As_2S_3 + S$ = 19,84 Proz.,
nach der Oxydation 0,7162 $BaSO_4$ = 0,09834 S = 18,49 Proz.

IV. Polysulfid aus Berb. pur. ipse paratum.
Aus dem feuchten As_2S_3 sofort den S-Gehalt bestimmt.
a) 0,2470 g gaben 0,3527 $BaSO_4$ = 0,048439 S = 19,61 Proz.
b) 0,3784 g gaben 0,5497 $BaSO_4$ = 0,075493 S = 19,95 Proz.
c) 0,5289 g gaben 0,7839 $BaSO_4$ = 0,10766 S = 20,35 Proz.

V. Polysulfid aus Berb. pur. ipse parat (rotbraun).

$As_2S_3 + S$ zwei Stunden bei 80—85° getrocknet, und zwar Probe a in einem liegenden Wägerohr, dessen zugeschmolzenes Ende höher lag als das offene, Probe b in einem aufrecht stehenden offenen Wägerohr.

a) 0,4017 g gaben 0,090 $As_2S_3 + S$ = 22,40 Proz.
b) 0,4311 g gaben 0,0984 $As_2S_3 + S$ = 22,81 Proz.

Die beiden Proben, die den vollkommen gleichen Bedingungen ausgesetzt waren, zeigten also ganz übereinstimmende Resultate. Erhitzte ich die beiden Proben weitere zwei Stunden bei 100°, so wurde der Verlust bei Probe b bedeutend gröfser, trotzdem beide Wägeröhrchen vollständig den gleichen Bedingungen unterlagen.

a) enthielt nur noch 0,0885 $As_2S_3 + S$ = 22,03 Proz.
b) „ „ „ 0,0836 $As_2S_3 + S$ = 21,71 Proz.

Bei einer genauen Betrachtung des liegenden Wägeröhrchens konnte an dem zugeschmolzenen Ende ein deutliches Sublimat bemerkt werden, woraus sich die Differenz sehr leicht erklären liefs, da dieses Sublimat aus dem aufrecht stehenden Wägerohr leicht heraussublimieren konnte. In der Litteratur konnte ich nirgends etwas darüber finden, ob sich aus einem Gemenge von Schwefel und Schwefelarsen schon etwas bei 100° verflüchtigt und lasse ich es dahingestellt, aus was dieses Sublimat bestand.

a) gab nach der Oxydation 0,5049 $BaSO_4$ = 0,07428 S = 18,49 Proz.
b) gab 0,5641 $BaSO_4$ = 0,07747 S = 17,97 Proz.

VI. Polysulfid aus Berberinsulfat (rotbraun)

a) 1,0786 g gaben 0,2546 $As_2S_3 + S$ = 23,61 Proz.,
nach zweistündigem Trocknen bei 90—95° 0,2526 $As_2S_3 + S$ = 23,41 Proz.,
und nach der Oxydation: 1,4812 $BaSO_4$ = 0,203426 S = 18,86 Proz.

b) 0,6510 g gaben 0,1505 $As_2S_3 + S$ = 23,12 Proz.,
nach zweistündigem Trocknen bei 90—95° 0,1458 $As_2S_3 + S$ = 22,39 Proz.
und nach der Oxydation: 0,8456 $BaSO_4$ = 0,116133 S = 17,84 Proz.

Diese Bestimmung wurde genau wie bei V ausgeführt; auch hier wurde das Auftreten eines Sublimates, und zwar schon bei einer Tem-

peratur von 90—95° beobachtet; hieraus erklärt sich die Differenz der Resultate der beiden Proben a und b wie bei Probe V.

VII. Polysulfid aus Berberinsulfat (rotbraun).

Die Bestimmung des Schwefelgehalts führte ich hier in der Weise aus, dafs ich das Polysulfid direkt mit Salpetersäure übergofs unter Zusatz von Brom. Nach 24stündigem Einwirken in der Kälte erwärmte ich das Ganze so lange, bis sämtlicher Schwefel in Lösung gegangen war, dampfte auf ein kleines Volumen ein und fällte aus der verdünnten, kochend heifsen Lösung die Schwefelsäure durch salpetersauren Baryt.

0,4738 gaben 0,6972 $BaSO_4$ = 0,095752 S = 20,21 Proz.
0,6601 gaben 0,9958 $BaSO_4$ = 0,136762 S = 20,71 „

Die Versuche I, V, VI würden, wenn die gefundene Menge As_2S_3 + S in Betracht gezogen wird, für die Annahme eines Berberintetrasulfids sprechen.

Berechnet für		Gefunden:	
$(C_{20}H_{17}NO_4)_2H_2S_4$:	I.	V.	VI.
As_2S_3 + S 22,27 Proz.	21,79 Proz.	21,71 Proz.	22,39 Proz.

Jedoch stehen hiermit die nach der Oxydation gefundenen Mengen S nicht im Einklang.

Ziehe ich aus den gefundenen S-Mengen das Mittel, so ergiebt sich 19,13 Proz. S. Dieses Resultat würde den Werten entsprechen, die ein Berberinwasserstoffpentasulfid verlangt.

Berechnet für	Berechnet für	Gefunden im Mittel
$(C_{20}H_{17}NO_4)_2H_2S_4$:	$(C_{20}H_{17}NO_4)_2H_2S_5$:	aus 13 Best.:
S 16,02 Proz.	19,23 Proz.	19,13 Proz.

Eine Reihe von weiteren Schwefelbestimmungen, die ich von frisch bereiteten Berberinpolysulfiden nach dem Verfahren von Carius ausführte, lieferten ebenfalls Werte, welche mit den für ein Berberinwasserstoffpentasulfid berechneten Zahlen übereinstimmten.

So gaben z. B.

0,5141 g eines mit gelbem Schwefelammonium hergestellten Polysulfids 0,7216 g $BaSO_4$ = 0,0991039 S.

Berechnet für	Gefunden:
$(C_{20}H_{17}NO_4)_2H_2S_5$:	
19,23 Proz.	19,276 Proz.

Die Ursache des Umstandes, dafs ich in dem vorliegenden Falle, wie teilweise auch bei früheren Untersuchungen, an Stelle des früher beobachteten Hexasulfids nur ein Pentasulfid erhielt, glaube ich darin suchen zu müssen, dafs ich zur Darstellung des Polysulfids ein Schwefel-

ammonium von nur gelber Farbe verwendete. Weitere Versuche, die mit einem Schwefelammonium von braungelber Farbe ausgeführt wurden, führten mich zu Resultaten, aus denen ich schliefsen konnte, dafs das Berberin, aufser einem Pentasulfid, auch ein Hexasulfid zu bilden imstande ist. Diese beiden Polysulfide unterscheiden sich kaum in der Farbe, wohl aber in ihrer Löslichkeit. Das Pentasulfid ist leichter löslich in verdünntem Alkohol und kann daher durch Umkrystallisieren leichter in gröfseren Nadeln erhalten werden, wogegen das Hexasulfid bedeutend schwerer löslich ist, infolgedessen nur in kleinen Nadeln erhalten wird, welche noch leichter zersetzlich sind, als die kompakteren Krystalle des Pentasulfids.

Von dem mit braungelbem Schwefelammonium erhaltenen Polysulfid gaben:

I a. 0,3702 g 0,5846 g $BaSO_4$ = 0,080288 S = 21,687 Proz. S.
I b. 0,3090 g 0,4730 g $BaSO_4$ = 0,064961 S = 21,02 Proz. S.
II a. 0,4618 g 0,7206 g $BaSO_4$ = 0,098965 S = 21,43 Proz. S.
II b. 0,3850 g 0,5876 g $BaSO_4$ = 0,0807 S = 20,96 Proz. S.

Berechnet für $(C_{20}H_{17}NO_4)_2H_2S_6$:	Gefunden:	
22,22 Proz. S.	21,687 Proz.	21,43 Proz. S.

Die mit den gleichen Zahlen versehenen Analysen beziehen sich auf ein und dasselbe Polysulfid. Die mit I b und II b bezeichneten Proben sind nur später behufs Bestimmung des Schwefelgehaltes in die Gläschen eingefüllt worden. Der hierbei ermittelte, etwas zu niedrige S-Gehalt beweist, wie leicht zersetzlich das Hexasulfid ist. Nachdem ich mit Hülfe der Carius'schen Schwefelbestimmungen sowohl die Existenz eines Berberinpentasulfids als auch die eines Hexasulfids nachgewiesen hatte, habe ich noch zu wiederholten Malen versucht, nach dem A. W. Hofmann'schen Verfahren die Bestimmungen des Schwefelgehaltes auszuführen, jedoch war der Erfolg, ebenso wie früher, nur ein negativer. Versuche, die ich mit einer As_2O_3-Lösung auf mafsanalytischem Wege ausführte, waren von bedeutend besseren Resultaten begleitet.

Zur Ausführung der mafsanalytischen Bestimmung hatte ich eine 5 Proz. HCl enthaltende As_2O_3-Lösung gegen $^1/_{10}$ N-Jodlösung eingestellt, und zwar entsprachen 10 ccm As_2O_3-Lösung 13,1 ccm $^1/_{10}$ N-Jodlösung.

0,3754 g des unter Anwendung von gelbem Schwefelammonium erhaltenen Polysulfids wurden alsdann mit 200 ccm obiger As_2O_3-Lösung zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, die Mischung erkalten gelassen und auf 500 ccm aufgefüllt. Nach dem Filtrieren verbrauchten je 100 ccm des Filtrats 51,2 $^1/_{10}$ N-Jodlösung (nach Übersättigung mit Natriumbicarbonat). 500 würden demnach 256 ccm $^1/_{10}$ N-Jodlösung erfordern. Bei der Einstellung der As_2O_3-Lösung erforderten 10 ccm 13,1 ccm $^1/_{10}$ N-Jodlösung; 200 ccm würden demnach 262 ccm $^1/_{10}$ N-Jodlösung verbrauchen.

Es war demnach zur Umsetzung des Polysulfids die den 6 ccm $^1/_{10}$ N-Jodlösung entsprechende Menge $As_2O_3 = 6 \times 0{,}00495 = 0{,}02970$ verbraucht worden.

Nach der Gleichung:

$$3[(C_{20}H_{17}NO_4)_2H_2S_6] + As_2O_3 = 6C_{20}H_{17}NO_4 + 3H_2O + As_2S_3 + 15S$$

verlangen 0,3754 g Hexasulfid 0,02869 As_2O_3.

Nach der Gleichung:

$$3[(C_{20}H_{17}NO_4)_2H_2S_5] + As_2O_3 = 6C_{20}H_{17}NO_4 + 3H_2O + As_2S_3 + 12S$$

verlangen 0,3754 g Pentasulfid 0,029778 As_2O_3.

II. Hydroberberin.

H. Schreiber (l. c.) hat versucht, aus dem Hydroberberinäthyljodid durch Umsetzen mit Silberoxyd die entsprechende Äthylammoniumbase darzustellen. Er erhielt jedoch hierbei nur ein saures Carbonat dieser Base, welchem er auf Grund der ausgeführten Elementaranalysen die Formel $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5 . H_2CO_3 + 5H_2O$ zuerteilt. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom gab diese Verbindung den Gesamtgehalt an Kohlensäureanhydrid und Wasser ab und hinterliefs einen Körper, der sich von dem Ausgangsmaterial sehr wesentlich dadurch unterschied, dafs derselbe weder hygroskopische Eigenschaften besafs, noch Kohlensäure aus der Atmosphäre anzog. Letztere Beobachtung veranlafste mich, die Bearbeitung der Ammoniumbasen des Hydroberberins noch einmal aufzunehmen, um, wenn möglich, dieselben als solche rein darzustellen und die Eigenschaften der Körper näher zu untersuchen, welche durch Erhitzen im Wasserstrom bei 100° daraus gebildet werden.

Zur Vervollständigung unserer Kenntnisse dieser Ammoniumbasen stellte ich auch noch einige Salze derselben dar, umsomehr als die Angaben, welche hierüber von Court und Schreiber (l. c.) vorliegen, nicht unter einander übereinstimmen.

Das Hydroberberin wurde nach dem von Hlasiwetz und von Gilm[1] angegebenen Verfahren dargestellt, und zwar in der Weise, dafs je 8 g Berberinsulfat in 200 ccm Wasser suspendiert wurden und das Gemisch nach Zusatz von 20 ccm Eisessig und 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure mit überschüssigem granuliertem Zink so lange der Temperatur des Wasserbades ausgesetzt wurde, bis die ganze Flüssigkeit eine weingelbe Färbung angenommen hatte. Die vereinigten Flüssigkeiten wurden dann mit starkem Ammoniak im Überschufs versetzt, das ausgeschiedene Rohhydroberberin nach 24 Stunden auf einem Filter gesammelt, mit verdünntem Ammoniak nachgewaschen und bei einer 100° nicht überschreitenden Temperatur getrocknet. Nach dem Trocknen und Zerreiben bildete das Rohhydroberberin ein graubraunes Pulver, welches zur weiteren Reinigung in kaltem Chloroform gelöst wurde. Nach Filtration der erhaltenen Lösung überschichtete ich dieselbe mit Alkohol, wodurch sich das Hydroberberin in gut ausgebildeten Krystallen ausschied, die jedoch noch eine gelbbraune Farbe besafsen und im auffallenden Lichte eine grünliche Fluorescenz zeigten. Diese Krystalle wurden durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt und hierdurch fast farblos erhalten.

Die Elementaranalyse der erhaltenen Krystalle ergab die erwartete Zusammensetzung und bestätigte die Reinheit des Präparates.
0,1917 g gaben 0,1057 H_2O und 0,4955 CO_2.

Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4$:	Gefunden:
C 70,79	70,49
H 6,19	6,13

Während das Hydroberberin aus alkoholischen Lösungen in Nadeln krystallisiert, kann man durch Auflösung desselben in Chloroform und Schichten dieser Lösung mit Alkohol, wie schon oben erwähnt, grofse, gut ausgebildete Krystalle erhalten. Über die geometrischen Eigenschaften des Hydroberberins hat E. Hoefinghoff[2] genaue Untersuchungen angestellt, denen ich folgendes entnehme:

Die meist verzerrten Krystalle haben einen Durchmesser von 3 bis 5 mm und sehen bei oberflächlicher Betrachtung wie reguläre Oktaëder mit sehr untergeordnet auftretendem Würfel aus. Durch optische Untersuchungen wurde das System als monoklin festgestellt. Die beobachteten Flächen sind $c = oP001$, $a = \infty P\bar{\infty}$ 100, $p = -P111$, $o = +P\bar{1}11$.

[1] Annalen d. Chem. Suppl. 2, 191.
[2] Zeitschr. f. Naturw. Bd. LXII. 4 F. VIII. Bd., p. 50.

Aus den gemessenen Winkeln

$$o : o = 109^0\ 22'$$
$$p : p = 110^0\ 15'$$
$$o : c = 120^0\ 35'$$

ergiebt sich das Axenverhältnis

$$\dot{a} : \bar{b} : \dot{c} = 0{,}9062 : 1 : 1{,}113$$
$$\beta = 89^0\ 2'\ 30''.$$

Nach c ist eine deutliche Spaltbarkeit der Krystalle vorhanden.

Die Resultate, welche ich bei der Überführung des Hydroberberins in Berberin mittels alkoholischer Jodlösung erhalten hatte, welche aus bisher nicht aufgeklärten Ursachen mit den früheren Angaben von O. Sasse (l. c.) nicht übereinstimmten, veranlafsten mich noch zur Ausführung mehrerer Elementaranalysen von dem Hydroberberin. Das Hydroberberin, das mir noch zu Gebote stand, stammte aus Mutterlaugen von früheren Hydroberberindarstellungen. Beim Umkrystallisieren machte ich die Beobachtung, dafs aus den mit Alkohol geschichteten Chloroformlösungen noch ein zweiter Körper in flachen, farblosen Blättchen auskrystallisierte. Letztere Verbindung scheint das Hydroberberin nur in geringer Menge zu begleiten, und gestattete das bis jetzt erhaltene Material nur die Ausführung einiger Elementaranalysen. Die fraglichen Krystalle erwiesen sich als weniger lichtempfindlich als die des Hydroberberins. Bei 100° trat kein Gewichtsverlust und keine Änderung der Farbe ein. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 169 bis 170°.

Die Elementaranalyse gab folgende Werte:

I. 0,1787 g gaben 0,1090 H_2O und 0,4677 CO_2;
II. 0,1678 g „ 0,1026 H_2O „ 0,4396 CO_2;
III. 0,1710 g „ 0,1048 H_2O „ 0,4474 CO_2;
IV. 0,1769 g „ 0,1122 H_2O „ 0,4638 CO_2;
V. 0,1745 g „ 0,1044 H_2O „ 0,4554 CO_2.

Berechnet für $C_{21}H_{23}NO_4$:		Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
H	6,51	6,78	6,79	6,80	7,04	6,64
C	71,39	71,37	71,44	71,34	71,50	71,17

Es dürfte dieser Körper wohl mit Sicherheit als ein Methylhydroberberin anzusprechen sein.

Reines Hydroberberin, das in ausgesuchten, fast farblosen oktaëdrischen Krystallen zur Elementaranalyse verwendet wurde, schmolz bei 166,5°. Die Elementaranalysen bestätigten die Richtigkeit der Formel $C_{20}H_{21}NO_4$.

I. 0,1893 g gaben 0,1131 H_2O und 0,4928 CO_2;
II. 0,1709 g „ 0,1048 H_2O „ 0,4442 CO_2.

	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4$:	Gefunden: I.	II.
C	70,79	70,99	70,89
H	6,19	6,64	6,81

Die Annahme, dafs das Hydroberberin, ebenso wie das Berberin, zwei Methoxylgruppen enthält, wurde durch einige nach der Zeiselschen Methode ausgeführte Bestimmungen bestätigt.

1. 0,2343 g gaben 0,3264 AgJ;
2. 0,2434 g „ 0,3432 AgJ.

Substanz	Berechnete Menge AgJ	Gefundene Menge AgJ	Berechn. Menge Methoxyl	Gef. Menge Methoxyl
0,2343	0,3248	0,3264	18,29	18,37
0,2434	0,3374	0,3432	18,29	18,60

Aus den Rückständen der beiden Methoxylbestimmungen versuchte ich den Körper zu isolieren, der aus dem Hydroberberin, nach Entfernung der beiden Methoxylgruppen, resultierte. Es gelang mir auch in der That, aus diesem Rückstande weifse, büschelförmig gruppierte Nadeln des betreffenden schwefelsauren Salzes zu erhalten, die aus wässerig-alkoholischer Lösung gut krystallisierten. Anscheinend handelte es sich hierbei um denselben Körper, den ich auch aus den Rückständen der Methoxylbestimmungen des Berberins erhalten hatte. Die Ausführung dieses Vorversuchs in gröfserem Mafsstabe gab ich jedoch auf, nachdem ich von den entsprechenden Versuchen W. H. Perkin's (l. c.) Kenntnis erhalten hatte.

a) Einwirkung von Jodmethyl auf Hydroberberin.

Behufs Darstellung der Methylammoniumbase des Hydroberberins stellte ich zuerst Hydroberberinmethyljodid dar, indem ich fein gepulvertes Hydroberberin mit einem Überschufs von Jodmethyl in einer Druckflasche mehrere Stunden lang der Temperatur des Wasserbades aussetzte. Das Reaktionsprodukt bildete eine gelblich-weifse Masse, welche nach dem Abdestillieren des überschüssigen Jodmethyls aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde.

In dieser Weise dargestellt, bildete das Hydroberberinmethyljodid gelblich-weifse Krystalle, die in kochendem Wasser löslich waren, sich auch leicht in verdünntem, schwerer in reinem Alkohol lösten. Der Geschmack dieser Lösungen war ein unangenehm bitterer.

Der Schmelzpunkt dieses Jodids lag zwischen 228 und 235°; bei 240° trat noch keine Verkohlung ein. Das Jodid erwies sich als wasserhaltig, und zwar verloren 0,9169 g, bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, 0,0313 g = 3,41 Proz. Der Jodgehalt wurde nach Carius bestimmt; 0,2932 g gaben 0,1388 g AgJ.

Die erhaltenen Resultate bestätigten somit die erwartete Zusammensetzung, ebenso auch die Angaben von Schreiber (l. c.), welcher hierfür die Formel $C_{20}H_{21}NO_4CH_3J + H_2O$ annahm.

Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4 . CH_3J + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	3,60	3,41
J	25,45	25,58

Werden die Mutterlaugen des Hydroberberinmethyljodids bei Zutritt von Luft und Licht der freiwilligen Verdunstung überlassen, so findet eine Abscheidung eines dunkelbraun gefärbten Perjodids statt. Anscheinend die gleiche Verbindung resultiert, wenn die alkoholische Lösung des Hydroberberinmethyljodids direkt mit Jodlösung versetzt wird.

Hydroberberinmethylchlorid,
$C_{20}H_{21}NO_4 . CH_3Cl + 3H_2O$.

Dieses Salz stellte ich aus dem Hydroberberinmethyljodid dar, indem ich dasselbe in Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbade löste, einen Überschufs von Chlorsilber hinzufügte und die Lösung nach $^1/_4$ stündigem Erwärmen von dem Chlor- und Jodsilber abfiltrierte. Nach Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure dampfte ich das Filtrat auf ein kleines Volumen ein und reinigte die erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisation. Die Lösung dieses Salzes zeigt ebenfalls, wie die des Jodids, einen unangenehm bitteren Geschmack.

Das Salz enthielt Krystallwasser, welches es, bei 100 bis 105° getrocknet, vollkommen abgab. In dieser Weise behandelt, verloren

0,8940 g 0,1063 g

Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4 . CH_3Cl + 3H_2O$:	Gefunden:
12,17	11,89

Der Chlorgehalt wurde direkt bestimmt, und zwar gaben von dem bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salz

0,4662 g 0,1670 AgCl
0,3203 g 0,1165 AgCl

Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4 . CH_3Cl$:	Gefunden: I.	II.
Cl 9,10	8,86	8,99.

Das erhaltene Chlorid unterschied sich von dem, welches Schreiber durch Auflösen der kohlensauren Ammoniumbase in Salzsäure erhielt, durch den Krystallwassergehalt. H. Schreiber (l. c.) fand einen Verlust von 8,79 Proz., der einem mit 2 Molekülen Wasser krystallisierten Hydroberberinmethylchlorid entspricht.

Hydroberberinmethylnitrat,
$C_{20}H_{21}NO_4 . CH_3 . HNO_3 + H_2O$.

Bei den quantitativen Bestimmungen des Chlorgehalts des Hydroberberinmethylchlorids machte ich die Beobachtung, dafs sich das bei der Umsetzung bildende Hydroberberinmethylnitrat leicht in Krystallen erhalten läfst, indem es sich schon auf dem ausgefallenen Chlorsilber in Krystallen ausschied. Zur Gewinnung dieses Salzes löste ich Hydroberberinmethylchlorid in Wasser auf, gab Silbernitratlösung in geringem Überschufs hinzu, säuerte mit wenig Salpetersäure an und filtrierte, nachdem sich das Chlorsilber durch Erwärmen abgeschieden hatte. Die beim Erkalten erhaltenen Krystalle wurden durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt; sie bildeten Nadeln von gelblich-weifser Farbe, deren Schmelz- und Zersetzungspunkt bei 251° bis 252° lag. Das Salz enthielt Krystallwasser, welches es bei 100° vollkommen abgab.

0,4635 g verloren 0,0195

Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4 . CH_3 . HNO_3 + H_2O$:	Gefunden:
4,14	4,20

Von dem bei 100° getrockneten Salze gaben bei der Elementaranalyse:

I. 0,1995 g 0,1095 H_2O und 0,4436 CO_2
II. 0,1876 g 0,1010 H_2O und 0,4174 CO_2.

Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4 . CH_3 . HNO_3$:	Gefunden: I.	II.
C 60,43	60,64	60,68
H 5,99	6,09	5,98

Hydroberberinmethylgoldchlorid,
$C_{20}H_{21}NO_4 . CH_3Cl . AuCl_3$.

Zur Darstellung dieses Golddoppelsalzes löste ich Hydroberberinmethylchlorid in schwach salzsäurehaltigem Wasser und versetzte die

Lösung mit einem geringen Überschufs von Goldchlorid. Der hierdurch gebildete gelbrote Niederschlag wurde nach einiger Zeit abgesaugt und mit destilliertem Wasser nachgewaschen. In salzsäurehaltigem Wasser löste sich dieses Golddoppelsalz selbst beim Erwärmen nur sehr schwer auf, ohne sich jedoch aus dieser Lösung beim Erkalten in krystallinischer Form abzuscheiden. Dagegen gelang es, das Salz aus verdünntem, salzsäurehaltigem Alkohol umzukrystallisieren und hierdurch in kleinen, rötlich-gelben Krystallen zu erhalten, deren Schmelzpunkt bei 198 bis 199° lag.

Das Hydroberberinmethylgoldchlorid erwies sich als wasserfrei. Bei der Bestimmung des Goldgehalts gaben 0,3280 g 0,0935 Au.

Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4 . CH_3Cl . AuCl_3$:	Gefunden:
Au 28,44	28,50.

Hydroberberinmethylplatinchlorid,
$(C_{20}H_{21}NO_4 . CH_3Cl)_2 . PtCl_4$ (nach H. Schreiber.)

Das Platindoppelsalz des Hydroberberinmethylchlorids resultiert als ein gelbes, amorphes Pulver, welches schwer in Alkohol und in Wasser löslich ist, wenn man eine Lösung des Hydroberberinmethylchlorids in verdünntem Alkohol mit Platinchlorid versetzt. Nach dem Absaugen und Pressen auf Thonplatten erwies sich dies Doppelsalz im lufttrockenen Zustande als wasserfrei. Der Gewichtsverlust betrug bei 100° C. nur 0,3 bis 0,7 Proz.

Bei der Analyse ergaben:

I. 0,1614 g der getrockneten Verbindung 0,0282 g Pt,
II. 0,12255 g „ „ „ 0,0211 g Pt.

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	$(C_{20}H_{21}NO_4 . CH_3Cl)_2 . PtCl_4$:
Pt 17,47	17,29	17,46

b) Einwirkung von Kalilauge auf Hydroberberinmethyljodid.

Der Versuch, durch Einwirkung von wässeriger Kalilauge die freie Base bezüglich ein Methylhydroberberin zu gewinnen, war nicht von Erfolg begleitet. Ich führte diesen Versuch in der Weise aus, dafs ich die heifse wässerige Lösung des Hydroberberinmethyljodids mit der berechneten Menge Normalkalilauge versetzte und noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmte. Da durch den Zusatz

von Kalilauge nicht die geringste Veränderung eintrat, so überliefs ich das Ganze der Krystallisation.

Das hierbei erhaltene Produkt war in verdünntem Alkohol leicht löslich, so dafs es durch Umkrystallisieren hieraus leicht gereinigt werden konnte. Bei der Untersuchung des so erhaltenen Produkts stellte es sich jedoch heraus, dafs die Kalilauge ohne Einwirkung geblieben und das Hydroberberinmethyljodid nur krystallwasserfrei auskrystallisiert war. Der Schmelzpunkt lag etwas niedriger als bei dem im vorstehenden beschriebenen Hydroberberinmethyljodid, nämlich 219 bis 225°. Bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, verloren 0,8460 g nur 0,0028 g = 0,33 Proz.

Von der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,6379 g nach Carius 0,3088 g AgJ = 26,16 Proz. J.

Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4 . CH_3J$:	Gefunden:
26,40	26,16.

c) Einwirkung von Silberoxyd auf Hydroberberinmethyljodid.

Behufs Darstellung der Methylammoniumbase löste ich Hydroberberinmethyljodid in 50 proz. Alkohol unter Erwärmen auf, setzte zu der Lösung einen Überschufs von frisch gefälltem Silberoxyd und filtrierte die Lösung nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von dem ausgeschiedenen Jodsilber und dem überschüssigen Silberoxyd ab. Die klare Flüssigkeit dampfte ich bei möglichst niederer Temperatur auf ein kleines Volumen ein und liefs dieselbe mehrere Tage im Exsiccator über Chlorcalcium stehen. Es blieb hierbei jedoch nur eine bräunlich-gelbe, breiartige Masse zurück, die sich in verschiedenen Lösungsmitteln, wie Methylalkohol, Äthylalkohol, Essigäther, Chloroform, Petroleumäther, Aceton und anderen sehr leicht auflöste. Beim Verdunsten dieser Lösungen resultierten zwar gut ausgebildete, farblose Krystalle, die sich jedoch als stark kohlensäurehaltig erwiesen.

Nach vielen Versuchen gelangte ich auf folgende Weise zu dem gewünschten Ziel. Wie schon erwähnt, ist die Methylammoniumbase in Aceton leicht löslich. Läfst man nun eine durch Erwärmen bereitete, konzentrierte Lösung der Base in Aceton kurze Zeit stehen, so bilden sich beim Erkalten auf der Oberfläche kleine, krystallinische Ab-

scheidungen. Schichtet man dann Aceton über diese erkaltete, konzentrierte Lösung, so beginnt sofort die Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages. Findet keine Vermehrung der Abscheidung mehr statt, so kann nach dem Umschütteln durch eine abermalige Schichtung von Aceton eine neue Abscheidung der Base bewirkt werden.

Der erhaltene Niederschlag wurde nach mehrstündigem Stehen gesammelt, mit Aceton nachgewaschen, zwischen Fliefspapier möglichst schnell getrocknet und über Ätzkalk im Exsiccator aufgehoben. Das erhaltene Produkt bildete ein nur schwach gefärbtes, krystallinisches Pulver, welches in frisch bereitetem Zustande beim Übergiefsen mit einer verdünnten Säure kaum eine Kohlensäureanhydridentwickelung zeigte. Setzte ich jedoch dasselbe der Einwirkung der Atmosphäre aus, so hatte es nach Verlauf von 24 Stunden äufserlich zwar keine Veränderung erlitten, jedoch fand beim Übergiefsen mit einer verdünnten Säure eine reichliche Entwickelung von Kohlensäureanhydrid statt. Die Bestimmung des Wassergehalts dieser Verbindung liefs sich durch direktes Trocknen bei 100° nicht ausführen, da die Ammoniumbase hierbei zu einer breiartigen Masse zusammenschmolz; dagegen gelang es, die Bestimmung des Wassergehalts in einem getrockneten Wasserstoffstrome, unter gleichzeitigem Erhitzen im Wasserbade, auszuführen.

Der Schmelzpunkt der Methylammoniumbase lag bei 162 bis 164°. Die Elementaranalysen, welche ich von der lufttrockenen Base ausführte, ergaben folgende Resultate:

I. 0,1916 g gaben 0,1234 H_2O und 0,4036 CO_2.
II. 0,1865 g gaben 0,1220 H_2O und 0,3954 CO_2.

Berechnet für: $C_{20}H_{21}NO_4 . CH_3 . OH + 4H_2O$:		Gefunden: I.	II.
H	7,45	7,16	7,27
C	56,88	57,45	57,82

In Anbetracht der leichten Veränderlichkeit dieser Ammoniumbase mufs ich mir versagen, eine bestimmte Formel dem erhaltenen Produkt zuzuerteilen, obgleich die bei der Elementaranalyse erhaltenen Resultate, ebenso wie auch die nachfolgenden Wasserbestimmungen, unter Berücksichtigung der leichten Veränderlichkeit der Verbindung, für die Annahme der Formel $C_{20}H_{21}NO_4 . CH_3 . OH + 4H_2O$ sprechen.

Die Bestimmungen des Wassergehalts wurden, wie schon oben erwähnt, im getrockneten Wasserstoffstrom vorgenommen und ergaben folgende Resultate:

1,0242 g verloren, bis zum konstanten Gewicht erhitzt,
0,1956 g = 19,09 Proz.;
0,7628 g, in derselben Weise behandelt, 0,1459 g = 19,13 Proz.

Die mit 4 Molekülen Wasser krystallisierte Base müfste bei Abgabe von 4 Molekülen Wasser einen Verlust von 16,3 Proz. erleiden. Es entweichen jedoch bei dem Erhitzen im Wasserstoffstrom nicht allein die 4 Moleküle Krystallwasser, sondern es tritt hierbei anscheinend auch allmählich noch ein Molekül Konstitutionswasser aus, indem das Alkyl in die Verbindung selbst eintritt. Der Verlust müfste in diesem Falle der Theorie nach 20,31 Proz. betragen, womit die ermittelten Werte, 19,09 Proz. und 19,13 Proz., im Einklang stehen, wenn man die leichte Veränderlichkeit der Base in Betracht zieht. Der Rückstand, der bei den Bestimmungen des Wassergehalts verbleibt, besitzt eine braungelbe Farbe und eine spröde, harzartige Beschaffenheit. Er löst sich beim Erwärmen leicht in Chloroform, absolutem Alkohol und Aceton, dagegen schwerer in verdünntem Alkohol, schwer in Äther, Essigäther und Petroleumäther. Es tritt somit schon in dem Verhalten gegen diese Lösungsmittel eine Verschiedenheit im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial hervor.

Zur Reindarstellung des in obiger Weise erhaltenen Körpers löste ich denselben unter Erwärmen in Chloroform auf. Da diese Lösung sowohl auf Zusatz von Äther, als auch von Essigäther und Petroleumäther einen krystallinischen Niederschlag abschied, so versetzte ich dieselbe mit Äther im Überschufs, trennte den Niederschlag von der Flüssigkeit, löste ihn von neuem in Chloroform und fällte diese Lösung wieder mit Äther. Letztere Operation wiederholte ich so lange, bis der Niederschlag fast weifs ausfiel, um ihn schliefslich nochmals in Chloroform unter Zusatz von etwas Alkohol zu lösen und diese Lösung mit Äther zu schichten. Auf diese Weise scheidet sich der neue Körper in feinen, farblosen Nadeln aus; noch besser krystallisiert derselbe, wenn man die mit Alkohol versetzte Chloroformlösung erwärmt und Äther bis zur beginnenden Trübung zufügt. Die auf die eine oder auf die andere Weise erhaltenen Krystalle zeigten nach dem Trocknen insofern ein eigentümliches Verhalten, als sie, dem Licht ausgesetzt, eine blasse Rosafärbung annahmen. Von dem Ausgangsmaterial unterschied sich der neue Körper besonders dadurch, dafs er, der Luft ausgesetzt, keine Kohlensäure mehr anzog. Bei einer Probe, die z. B. 24 Stunden lang der Einwirkung der Luft ausgesetzt war, war beim Übergiefsen

mit einer Mineralsäure auch nicht die geringste Entwickelung von Kohlensäureanhydrid zu bemerken.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes fängt diese neue Verbindung schon bei 80 bis 90° an, ihr Volumen zu vermindern, trotzdem der Schmelz- und Zersetzungspunkt erst bei 224 bis 226° liegt. Bei einer 100° nicht überschreitenden Temperatur giebt die Verbindung kein Krystallwasser ab; 0,1965 g verloren, in dieser Weise behandelt, 0,0026 g = 1,32 Proz. Nur wenige Grade über 100° erhitzt, tritt jedoch schon eine Braunfärbung und eine teilweise Zersetzung ein.

Die Elementaranalysen des bei 100° getrockneten Körpers ergaben Resultate, die für die Annahme eines mit 2 Molekülen Wasser krystallisierten Methylhydroberberins sprechen.

I. 0,1733 g gaben 0,1074 g H_2O und 0,4119 g CO_2
II. 0,1649 g gaben 0,1020 g H_2O und 0,3936 g CO_2.

Berechnet für $C_{21}H_{23}NO_4 + 2H_2O$:		Gefunden: I.	II.
H	6,94	6,88	6,87
C	64,78	64,82	65,09

Von den Salzen des Methylhydroberberins habe ich nur das schwefelsaure Salz, welches gut krystallisiert, und das Golddoppelsalz dargestellt, da die Ausbeute an dieser Base eine wenig gute war.

Die Reaktionen, welche das Methylhydroberberin mit einigen Alkaloidreagentien giebt, habe ich weiter unten mit den Reaktionen der entsprechenden Äthylverbindung zusammengestellt. Die wässerige Lösung des Methylhydroberberins giebt durch Neutralisation mit verdünnter Salpetersäure nach mehrstündigem Stehen ein krystallisiertes Nitrat. Auch Platinchlorid ruft in der wässerigen Lösung einen gelben Niederschlag hervor, der beim Erwärmen in salzsäurehaltigem, verdünntem Alkohol löslich ist und sich daraus beim Erkalten in krystallinischer Form abscheidet. Bromwasser bewirkt die Abscheidung eines rotgelben Niederschlages in reichlicher Menge. Ebenso rufen Pikrinsäure, Phosphomolybdänsäure, Wismutjodidjodkalium starke Fällungen hervor.

Methylhydroberberinsulfat, $C_{21}H_{23}NO_4 . H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes versetzte ich die Lösung des Methylhydroberberins mit verdünnter Schwefelsäure, dampfte die Mischung

auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen ein und überliefs das Ganze alsdann der Krystallisation. Nach dem Umkrystallisieren des erhaltenen Produktes aus Wasser trocknete ich die erzielten Krystalle zwischen Fliefspapier und unterwarf das lufttrockne Salz der Analyse. Dasselbe erwies sich als wasserhaltig, und zwar verloren 0,5822 g bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet 0,0326 g = 5,59 Proz.

Berechnet für $C_{21}H_{23}NO_4 . H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$:	Gefunden:
5,65 H_2O	5,59

Von dem bei 100° getrockneten Salz gaben bei der H_2SO_4-Bestimmung:

0,5496 g 0,2846 $BaSO_4$ = 0,119703 H_2SO_4.

Berechnet für $C_{21}H_{23}NO_4 . H_2SO_4$:	Gefunden:
H_2SO_4 21,73	21,77

Die Bestimmungen berechtigen demnach zu der Annahme der Formel $2(C_{21}H_{23}NO_4 . H_2SO_4) + 3H_2O$.

Methylhydroberberingoldchlorid,
$C_{21}H_{23}NO_4 . HCl . AuCl_3 + 2H_2O$.

Dieses Golddoppelsalz stellte ich in der Weise dar, dafs ich Methylhydroberberin in salzsäurehaltigem Wasser auflöste und dieser Lösung Goldchlorid in geringem Überschufs hinzufügte. Hierbei machte ich die Beobachtung, dafs das Methylhydroberberin in salzsäurehaltigem Wasser selbst beim Erwärmen schwer, in salzsäurehaltigem Alkohol etwas leichter löslich ist; aus beiden Lösungsmitteln scheidet sich das Hydrochlorid beim Erkalten in feinen Nadeln aus.

Das erhaltene Golddoppelsalz trennte ich durch Absaugen von der Mutterlauge und trocknete es auf porösen Thonplatten. Das lufttrockne Salz zeigte keinen bestimmten Schmelzpunkt; schon bei 85° begann dasselbe sein Volumen zu vermindern, um bei 130° langsam zusammenzusintern. Der Wassergehalt konnte nicht direkt bestimmt werden, da das Golddoppelsalz, an der Luft erhitzt, schon unter 100° zusammenfloſs.

Bei der Bestimmung des Goldgehalts gaben:

1. 0,2944 g 0,0781 Au = 26,53 Proz. Au
2. 0,1917 g 0,0507 Au = 26,45 Proz. Au.

Berechnet für $C_{21}H_{23}NO_4 . HClAuCl_3 + 2H_2O$:	Gefunden: I.	II.
Au 26,94	26,53	26,45

d) Einwirkung von Jodäthyl auf Hydroberberin.

Durch Einwirkung von Jodäthyl auf Hydroberberin erhielten Hlasiwetz und von Gilm (l. c.) eine Verbindung der Formel $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5J + 2H_2O$, welche diese Forscher als jodwasserstoffsaures Äthylhydroberberin ansprachen. Court und Schreiber (l. c.) kennzeichneten diesen Körper als Hydroberberinäthyljodid, jedoch fand letzterer nur einen Wassergehalt von 1 Molekül H_2O.

Behufs Darstellung der Äthylammoniumbase ging ich ebenfalls von dem Hydroberberinäthyljodid aus, welches ich, entsprechend der Methylverbindung, durch Einwirkung von Jodäthyl auf fein zerriebenes Hydroberberin unter Druck bereitete. Das nach Abdestillieren des überschüssigen Jodäthyls erhaltene Produkt wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und hierdurch in gut ausgebildeten, schwach gelb gefärbten, prismatischen Krystallen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 218 bis 219° lag. Bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, verloren:

0,6084 g 0,0230
0,4696 g 0,0174

Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5J + H_2O$:	Gefunden: I.	II.
3,51	3,78	3,70

Der Jodgehalt wurde durch direktes Fällen mit Silbernitratlösung bestimmt, und gaben 0,5854 g von der bei 100° getrockneten Substanz 0,2788 AgJ.

Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5J$:	Gefunden:
J 25,65	25,74

Die erhaltenen Resultate berechtigen demnach, in Übereinstimmung mit den Angaben von Schreiber, zu der Annahme der Formel $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5J + H_2O$.

Ein Hydroberberinäthyljodid der Formel $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5J + 2H_2O$, welches von Hlasiwetz und von Gilm dargestellt wurde, habe ich unter obigen Versuchsbedingungen nicht isolieren können.

Aus den letzten Mutterlaugen des Hydroberberinäthyljodids scheiden sich beim freiwilligen Verdunsten, unter dem Einflusse von Luft und Licht, stark glänzende, dunkelbraun gefärbte Krystalle eines Perjodids aus, welche, selbst in siedendem Alkohol, fast unlöslich sind. Die Zusammensetzung dieses Perjodids soll nach Schreiber der Formel $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5J . 2J$ entsprechen.

Einwirkung von Kalilauge auf Hydroberberinäthyljodid.

Behandelte ich Hydroberberinäthyljodid in derselben Weise mit Kalilauge wie die entsprechende Methylverbindung, so erhielt ich ganz dasselbe Resultat. Das Hydroberberinäthyljodid krystallisierte unverändert heraus; der Schmelzpunkt lag auch hier einige Grade tiefer, nämlich bei 214 bis 217°, während der Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials bei 218 bis 219° lag.

Hydroberberinäthylchlorid,
$2(C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Cl) + 5H_2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes ging ich von dem Hydroberberinäthyljodid aus, löste dasselbe auf dem Wasserbade in Wasser, fügte feuchtes Chlorsilber im Überschufs hinzu und trennte hierauf die Lösung durch Filtration von dem Chlor- und Jodsilber. Das nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure auf ein kleines Volumen eingedampfte Filtrat lieferte Krystalle, welche nach dem Umkrystallisieren aus Wasser als schön ausgebildete, farblose Nadeln resultierten. Dieselben stimmten mit den Angaben von Schreiber insofern überein, als sie sowohl in Wasser, als auch in Alkohol leicht löslich waren und einen Krystallwassergehalt von $2^1/_2$ Molekülen befafsen. Dagegen kann ich die Angabe von Schreiber, dafs bei 100° der ganze Krystallwassergehalt von dieser Verbindung abgegeben wird, nicht bestätigen. Diese Verbindung giebt vielmehr bei einer 100° nicht überschreitenden Temperatur nur zwei Moleküle und bei 105° noch das letzte halbe Molekül Wasser ab.

0,3516 g verloren, bis zum konstanten Gewicht bei 100° erhitzt, 0,0281 g H_2O;
0,3235 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,1119 AgCl.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Cl + 2^1/_2H_2O$:	
Verlust von 2 Mol. $H_2O = 8{,}02$	7,99
Berechnet für	Gefunden:
$C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Cl + {}^1/_2H_2O$:	
Cl 8,60	8,56

Bei 105° getrocknet, verloren 0,2353 g 0,0237 g = 10,07 Proz. H_2O; von der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0,2116 g 0,738 AgCl.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Cl + 2^1/_2H_2O$:	
Verlust von $2^1/_2$ Mol. $H_2O = 10{,}03$	10,07

Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Cl$.:	Gefunden:
Cl 8,79	8,63

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes des lufttrocknen Salzes fand ich, daſs das Salz bei 138 bis 140° in seinem Krystallwasser zu einer farblosen Flüssigkeit schmolz, um darauf wieder fest zu werden. Höher erhitzt, trat bei 185° eine Veränderung der Farbe ein, während der Schmelz- und Zersetzungspunkt erst bei 225° lag.

Hydroberberinäthylnitrat, $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5 . HNO_3 + H_2O$.

Bei den quantitativen Bestimmungen des Chlor- und Jodgehalts des Hydroberberinäthylchlorids und Hydroberberinäthyljodids hatte ich, entsprechend den Beobachtungen bei den Methylverbindungen, gefunden, daſs das bei den Umsetzungen entstehende Hydroberberinäthylnitrat leicht in guten Krystallen erhalten werden kann. Zur Gewinnung desselben löste ich Hydroberberinäthyljodid unter Erwärmen in Wasser auf, fügte mit Salpetersäure angesäuerte Silbernitratlösung hinzu, erhitzte zum Kochen und trennte die Lösung des Nitrats sofort von dem ausgeschiedenen Jodsilber. Die nach dem Eindampfen und Erkalten der Lösung erhaltenen Krystalle wurden durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt und bildeten dann gelblich-weiſse Nadeln, deren Schmelz- und Zersetzungspunkt bei 243 bis 244° lag.

Das erhaltene Salz erwies sich, analog der entsprechenden Methylverbindung, als wasserhaltig, und zwar verloren 0,3761 g, bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, 0,0154 g an Gewicht:

Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5HNO_3 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O 4,01	4,09

Die Elementaranalyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab Werte, die zu der Annahme der Formel $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5HNO_3 + H_2O$ berechtigen.

0,2068 g gaben 0,1204 H_2O und 0,4613 CO_2.

Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5 . HNO_3$:	Gefunden:
H 6,26	6,47
C 61,25	60,84

Hydroberberinäthylgoldchlorid,
$C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Cl . AuCl_3$.

Dieses Golddoppelsalz stellte ich in der Weise dar, dafs ich Hydroberberinäthylchlorid in kaltem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure auflöste und Goldchlorid in geringem Überschufs hinzufügte. Der entstandene Niederschlag wurde nach einigem Stehen abfiltriert, mit wenig Wasser nachgewaschen und auf porösen Thonplatten getrocknet. Der Schmelzpunkt des lufttrockenen Salzes lag bei 179 bis 180°. Das Salz erwies sich als wasserfrei. 0,2343 g verloren, bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, nur 0,0005 g = 0,21 Proz. an Gewicht.

Der Goldgehalt des amorphen Salzes wurde etwas zu hoch gefunden, indem 0,2343 g des getrockneten Doppelsalzes 0,0666 g Au ergaben.

Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Cl . AuCl_3$:	Gefunden:
Au 27,87	28,42

Ich versuchte deshalb das durch Fällung erhaltene Golddoppelsalz umzukrystallisieren, und zwar gelang es mir, dasselbe aus wässerig-alkoholischer Lösung in rotgelben, kleinen Krystallen von dem richtigen Goldgehalte (27,85 Proz.) zu erhalten. Es dürfte demnach diesem Golddoppelsalz die Formel $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Cl . AuCl_3$ zuzuerteilen sein.

Hydroberberinäthylplatinchlorid,
$(C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Cl)_2PtCl_4$.

Die mit Wasser, unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, bewirkte Lösung des Hydroberberinäthylchlorids wurde zur Gewinnung dieses Doppelsalzes mit Platinchlorid in geringem Überschufs versetzt. Das hierdurch entstandene Platindoppelsalz wurde nach kurzem Stehen abfiltriert und erst mit Wasser, dann mit verdünntem Alkohol nachgewaschen. Aus salzsäurehaltigem Wasser gelang es nicht, dasselbe umzukrystallisieren, jedoch löste es sich leicht in verdünntem, salzsäurehaltigem Alkohol beim Erwärmen auf und krystallisierte aus dieser Lösung in kleinen, rötlich-gelben Nadeln.

Der Schmelz- und Zersetzungspunkt dieser Krystalle lag bei 227 bis 228°. Das Salz erwies sich als wasserfrei, denn 0,2070 g verloren

bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, nur 0,0005 g = 0,241 Proz. an Gewicht. Die Bestimmung des Platingehalts ergab die erwartete Zusammensetzung.

0,1449 g gaben 0,0249 Pt.

Berechnet für $(C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Cl)_2PtCl_4$	Gefunden:
Pt 17,01	17,18

Die erhaltenen Resultate stimmen mit den Angaben von Schreiber (l. c.) nicht überein. H. Schreiber hat allerdings nur das durch direkte Fällung erhaltene Platindoppelsalz untersucht und dabei gefunden, dafs dasselbe drei Moleküle Wasser enthält, jedoch sehr unbeständiger Natur ist, da es schon beim Auswaschen Platin verliert. Aus meinen Untersuchungen geht dagegen hervor, dafs das Platinsalz in beständiger, krystallinischer Form erhalten werden kann und in dieser Gestalt ohne Krystallwasser krystallisiert.

Das von Schreiber dargestellte Hydroberberinäthylchromat, $(C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5)_2H_2Cr_2O_7 + 3H_2O$, und Hydroberberinäthylpikrat, $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5 . O . C_6H_3(NO_2)_3$, habe ich nicht untersucht.

e) Einwirkung von Silberoxyd auf Hydroberberinäthyljodid.

Bei der Darstellung der Äthylammoniumbase verfuhr ich in ganz analoger Weise wie bei der entsprechenden Methylverbindung. Ich löste Hydroberberinäthyljodid auf dem Wasserbade in 50proz. Alkohol unter Erwärmen auf, versetzte die Lösung mit einem Überschufs von Silberoxyd und filtrierte dieselbe nach halbstündigem Erwärmen von dem Ungelösten ab.

Nachdem ich die Lösung bei möglichst niedriger Temperatur auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft hatte, überliefs ich das Ganze in einem Exsiccator über Chlorcalcium sich selbst. Nach mehrtägigem Stehen resultierte auch hier nur eine bräunlich-gelbe Masse von butterartiger Konsistenz, die ich daher, behufs Umkrystallisation, in derselben Weise wie die Methylammoniumbase behandelte.

Diese breiartige Masse löste ich in möglichst wenig Aceton unter Erwärmen auf, liefs diese Lösung erkalten und schichtete sie alsdann vorsichtig mit Aceton, sobald sich krystallinische Abscheidungen auf

der Oberfläche zu bilden anfingen. Es trat hierdurch sofort eine reichliche Abscheidung der Ammoniumbase, und zwar in krystallinischer Form, ein; fand keine Vermehrung der Abscheidung mehr statt, so schichtete ich die Flüssigkeit nach dem Umschütteln mit einer neuen Menge Aceton und wiederholte diese Operation so oft, so lange noch hierdurch eine Trübung an der Berührungsfläche hervorgerufen wurde.

Nach mehrstündigem Stehen trennte ich alsdann den gebildeten Niederschlag von der Mutterlauge, wusch denselben mit etwas Aceton nach, trocknete ihn möglichst schnell durch Pressen zwischen Fliefspapier und bewahrte ihn über Ätzkalk in einem gut schliefsenden Exsiccator auf. Die lufttrockene Base bildete ein farbloses, sehr bitter schmeckendes Pulver, dessen Schmelzpunkt bei 158 bis 161° lag. Mit einer verdünnten Säure übergossen, konnte nur eine sehr geringe Entwickelung von Kohlensäureanhydrid beobachtet werden, wogegen eine andere Probe, die längere Zeit an der Luft gelegen hatte, beim Übergiefsen mit einer Säure ein starkes Aufbrausen zeigte.

Die Elementaranalysen, die ich von der lufttrockenen Substanz ausführte, lieferten folgende Werte:

I. 0,1962 g gaben 0,1274 g H_2O und 0,4138 g CO_2,
II. 0,1941 g „ 0,1243 g H_2O „ 0,4064 g CO_2,
III. 0,1906 g „ 0,1215 g H_2O „ 0,4079 g CO_2.

Gefunden:

	I.	II.	III.
C	57,52	57,10	58,36
H	7,21	7,10	7,08

Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5 . OH + 4H_2O$:

C	57,76
H	7,66

Die Verbrennungen I und II wurden mit der frisch bereiteten Ammoniumbase, die Verbrennung III nach mehrtägigem Aufheben derselben ausgeführt. Der etwas höhere Kohlenstoffgehalt bei Verbrennung III dürfte daher wohl dadurch bedingt sein, dafs die Ammoniumbase etwas verwittert war. In Anbetracht der leichten Veränderlichkeit der Base lasse ich es auch hier, wie bei der Methylbase, dahingestellt, welche Formel derselben zu geben ist, wenn auch die ausgeführten Elementaranalysen und Wasserbestimmungen zur Annahme einer mit 4 Molekülen Wasser krystallisierten Base berechtigen.

Die Wasserbestimmungen konnten auch hier nur im getrockneten Wasserstoffstrom vorgenommen werden, da die Base, an der Luft erhitzt, schon unter 100° zusammenschmolz. Bei den Wasserbestimmungen verloren

0,8048 g 0,1700 g H_2O = 21,12 Proz.
1,0716 g 0,2286 g H_2O = 21,33 „

Die mit 4 Molekülen Wasser krystallisierende Base müfste bei Abgabe von 4 Molekülen Wasser einen Verlust von 15,75 Proz. erleiden. Nun tritt aber anscheinend auch hier 1 Molekül Konstitutionswasser aus, während gleichzeitig das Alkyl in das Molekül der Base, unter Bildung eines Äthylhydroberberins, eintritt. Unter diesen Voraussetzungen müfste ein Verlust von 19,69 Proz. eintreten; die gefundenen Zahlen 21,12 Proz. und 21,33 Proz. würden mithin etwas zu hoch sein. Dieses Plus wird jedoch durch geringe Mengen von Kohlensäureanhydrid bedingt, welche diese Base, auch beim vorsichtigen Aufbewahren, anzieht und beim Erhitzen auf 100° mit abgiebt.

Der bei den Wasserbestimmungen zurückbleibende Körper besafs eine unansehnliche, schmutzig braune Farbe; er löste sich leicht in Chloroform, namentlich unter Zusatz von etwas Alkohol, mit dunkelbrauner Farbe auf und gab beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand. Zur Reinigung desselben löste ich ihn in Chloroform unter Zusatz von Alkohol und schichtete diese Lösung mit Essigäther. Es trat hierbei eine schwach violette Fluorescenz sowie eine Abscheidung von nadelförmigen Krystallen an der Berührungsfläche ein, deren Menge durch weitere Zusätze von Essigäther vermehrt wurde. Durch Wiederholung dieser Operation mit den erhaltenen Krystallen gelangte ich auf verhältnismäfsig rasche Weise zu vollständig farblosen Nadeln von sehr bitterem Geschmacke. Der Schmelz- und Zersetzungspunkt derselben lag bei 233 bis 235°. Durch Einwirkung des Lichts nahmen die Krystalle eine schöne Rosafärbung an, doch konnte, selbst auch nach mehrtägigem Liegen an der Luft, nicht die geringste Kohlensäureentwickelung durch verdünnte Säuren hervorgerufen werden.

Die Elementaranalyse des lufttrockenen Körpers ergab Werte, die am besten für ein mit 4 Molekülen Wasser krystallisiertes Äthylhydroberberin sprechen.

0,1782 g gaben 0,1169 g H_2O und 0,3890 g CO_2.

Berechnet für $C_{22}H_{25}NO_4 + 4H_2O$:		Gefunden:
C	60,13	59,53
H	7,50	7,29.

Bei einer 100° nicht überschreitenden Temperatur erhitzt, scheint das Salz 2 Moleküle Wasser abzugeben; über 100° erhitzt, zersetzt sich das Salz leicht unter Annahme einer dunkleren Farbe, noch ehe es den ganzen Krystallwassergehalt verloren hat. Die Elementaranalysen des bei 100° getrockneten Salzes ergaben Werte, die ein mit 2 Molekülen Wasser krystallisiertes Äthylhydroberberin verlangt.

I. 0,1646 g gaben 0,1020 g H_2O und 0,3951 g CO_2
II. 0,1607 g „ 0,1025 g H_2O „ 0,3858 g CO_2.

Berechnet für $C_{22}H_{25}NO_4 + 2H_2O$:		Gefunden: I.	II.
H	7,19	6,89	7,09
C	65,50	65,46	65,47

Das Äthylhydroberberin unterscheidet sich in seinem Verhalten gegen Alkaloidreagentien sehr wesentlich von dem Ausgangsmaterial. Die Tabelle (s. S. 656) zeigt die bezüglichen Unterschiede des Hydroberberins, der Methylammoniumbase, des Methylhydroberberins, der Äthylammoniumbase und des Äthylhydroberberins gegen Alkaloidreagentien. Es geht hieraus hervor, dafs die beiden Ammoniumbasen und die beiden alkylierten Hydroberberine je unter einander sehr ähnliche Reaktionen zeigen.

Äthylhydroberberingoldchlorid, $C_{22}H_{25}NO_4 . HCl . AuCl_3$.

Zur Darstellung dieses Doppelsalzes versetzte ich die salzsaure Lösung des Äthylhydroberberins mit Goldchlorid im geringen Überschufs und trennte das entstandene Golddoppelsalz durch Absaugen von der Mutterlauge. Nach dem Abwaschen mit wenig Wasser trocknete ich den Niederschlag auf porösen Thonplatten und unterwarf dann das lufttrockene Salz, welches eine rötlich-gelbe Farbe besafs, der Analyse. Das Salz erwies sich als wasserfrei; der Schmelzpunkt desselben lag bei 181 bis 182°.

Bei der Bestimmung des Goldgehaltes gaben 0,2072 g 0,0581 g Au.

Berechnet für $C_{22}H_{25}NO_4 . HCl . AuCl_3$:		Gefunden:
Au	27,87	28,04

Reagens.	Hydroberberin.	Methyl-ammoniumbase.	Methyl-hydroberberin.	Äthyl-ammoniumbase.	Äthyl-hydroberberin.
Schwefelsäure.	gelb	bräunlich-gelb	violett, in grün übergehend	schnell verschwindende Rosafärbung, bräunlich-gelb	schön violett
Salpetersäure.	bräunlich-gelb	bräunlich-gelb, in rötlich-braun übergehend	schwach gelb, in gelb übergehend	bräunlich-gelb, in rotbraun übergehend	schnell verschwindende Rosafärbung, rotbraun
Erdmann's Reagens.	gelb	bräunlich-gelb	violett, bald verschwindend, bräunlich-gelb	schwach rosa, schnell in bräunlich-gelb übergehend	schön violett
Froehde's Reagens.	grün	grün, schmutzig grün	violett, in schön dunkelgrün übergehend	grün, schmutzig grün	schön violett
Vanadin-schwefelsäure.	braungelb, braun	dunkelgrün	violett, in schmutzig grün übergehend	dunkelgrün	schön violett
Froehde's Reagens + Molybd.-Ammon.	wie Froehde, von den Rändern her in prachtvoll Blau übergehend	wie Froehde, von den Rändern her in prachtvoll Blau übergehend	wie Froehde, von den Rändern her in prachtvoll Blau übergehend	wie Froehde, von den Rändern her in prachtvoll Blau übergehend	wie Froehde, von den Rändern her in prachtvoll Blau übergehend

Äthylhydroberberinplatinchlorid. $(C_{22}H_{25}NO_4 . HCl)_2PtCl_4$.

Dieses Platindoppelsalz stellte ich durch Fällen einer salzsauren Lösung des Äthylhydroberberins mit Platinchlorid im geringen Überschufs dar. Der erhaltene Niederschlag wurde nach kurzem Stehen auf einem Filter gesammelt, mit wenig Wasser nachgewaschen und auf einer porösen Thonplatte getrocknet. Das lufttrockene Salz bildete ein rötlichgelbes, amorphes Pulver, welches sich wasserfrei erwies; der Schmelzpunkt desselben lag bei 218/219°. Bei der Bestimmung des Platingehaltes gaben 0,2867 g 0,0490 g Pt.

Berechnet für $(C_{22}H_{25}NO_4HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt 17,01	17,09

f) Einwirkung von Jodäthyl auf Äthylhydroberberin.

Zur Erzielung eines Einwirkungsproduktes von Jodäthyl auf Äthylhydroberberin erhitzte ich 1 g Äthylhydroberberin mit überschüssigem Jodäthyl in einer Druckflasche im Wasserbade. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Jodäthyls krystallisierte ich den Rückstand aus verdünntem Alkohol um und erhielt gut ausgebildete, gelbliche Krystalle, die zerrieben ein fast farbloses Pulver gaben. Bei der Bestimmung des Wassergehaltes verloren bei 100°, bis zum konstanten Gewicht erhitzt, 0,5616 g 0,0183 g = 3,35 Proz.

Von der bei 100° getrockneten Substanz gaben nach Carius:

0,3029 g 0,1448 g AgJ = 25,83 Proz. J,
0,2384 g 0,1146 g AgJ = 25,98 „ J.

Das erwartete Äthylhydroberberinäthyljodid würde 24,28 Proz. J verlangen; die erhaltenen Zahlen stimmen dagegen mit denen überein, die ein Hydroberberinäthyljodid verlangt (25,65 Proz. J). Eine gleichzeitige Ausführung der Schmelzpunkte ergab ebenfalls eine vollkommene Übereinstimmung zwischen dem Hydroberberinäthyljodid und dem vorliegenden Reaktionsprodukte, indem die beiden mit 1 Molekül H_2O krystallisierten Körper bei 212/213° bezüglich 213/214° schmolzen, dagegen, nach dem Trocknen bei 100°, beide den Schmelzpunkt 218/219° zeigten. Da auch der Wassergehalt mit einem mit 1 Molekül Wasser krystallisierten Hydroberberinäthyljodid übereinstimmt, — berechnet

3,508, gefunden 3,35 — so dürfte das erhaltene Reaktionsprodukt nur als Hydroberberinäthyljodid anzusprechen sein.

Nach diesen Beobachtungen zeigt somit das Hydroberberin ein abweichendes Verhalten von anderen tertiären Alkaloiden. Werden letztere durch Einwirkung von Jodalkyl in Alkylammoniumjodide und diese durch feuchtes Silberoxyd in Ammoniumbasen übergeführt, so gelingt es im allgemeinen durch Erhitzen dieser Ammoniumbasen, eine Abspaltung von Wasser und einen Eintritt des addierten Alkyls in das Molekül der ursprünglichen Base zu erzielen. Das hierdurch gebildete alkylierte Alkaloid zeigt dann von neuem den Charakter einer tertiären Base, indem es abermals mit Jodalkyl ein direktes Additionsprodukt bildet, welches dann durch feuchtes Silberoxyd wiederum eine, und zwar leicht spaltbare Ammoniumbase liefert, wie dies erst vor kurzem die Untersuchungen von Herrn F. Schmidt (s. diese Zeitschrift 1890, S. 221 u. f.) über das Hydrastin gelehrt haben.

Dafs das Hydroberberin den Charakter einer tertiären Base besitzt, geht aus der leichten Überführbarkeit desselben in eine Alkylammoniumbase hervor. Auch das Verhalten des Hydroberberinmethylhydroxyds und des Hydroberberinäthylhydroxyds beim Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 100° steht mit dem Verhalten im Einklang, welches die Ammoniumbasen des Hydrastins und anderer Alkaloide zeigen, da das hierbei gebildete Methyl- und Äthylhydroberberin nicht mehr die Eigenschaften der ursprünglichen Ammoniumbasen, sondern vielmehr die von alkylierten Hydroberberinen zeigen. Um so auffälliger ist es daher, dafs letztere Verbindungen durch Jodalkyl nicht in Alkylammoniumjodide alkylierter Hydroberberine, sondern in Hydroberberinalkyljodide wieder verwandelt werden. Die weiteren Untersuchungen, welche gegenwärtig von anderer Seite über dieses eigentümliche Verhalten des Hydroberberins im hiesigen Laboratorium zur Ausführung gelangen, sollen später in dieser Zeitschrift mitgeteilt werden.

g) Einwirkung von Brom auf Hydroberberin.

Die Einwirkung von Brom auf Hydroberberin hat zuerst Schreiber (l. c.) in den Bereich seiner Untersuchungen gezogen und dabei gefunden, dafs bei der Einwirkung von Brom auf wässerige, schwefelsaure Hydroberberinlösung ein bromwasserstoffsaures Hydroberberindibromid gebildet wird. Ich schlug einen anderen Weg der Bromierung ein, und zwar

denselben, den Lodter und Bamberger[1] behufs Charakterisierung partiell hydrierter aromatischer Substanzen zur Anwendung brachten.

Zu diesem Zweck löste ich Hydroberberin in möglichst wenig Chloroform auf, brachte diese Lösung in eine Kältemischung und setzte Brom, welches ich in Chloroform gelöst und ebenfalls durch eine Kältemischung abgekühlt hatte, allmählich so lange zu, bis das Ganze deutlich den Geruch nach Brom zeigte. Es begann sich hierbei alsbald ein rotbrauner Niederschlag zu bilden, der sich bei weiterem Zusatz von Brom vermehrte; schliefslich erstarrte das Ganze zu einer breiartigen Masse. Den hierdurch erhaltenen Niederschlag saugte ich ab und preßte denselben so lange zwischen Fliefspapier, bis derselbe vollkommen lufttrocken war.

In dieser Form bildete das Einwirkungsprodukt ein rötlich-gelbes Pulver, welches Brom in reichlicher Menge abdunstete, so dafs drei nacheinander ausgeführte Brombestimmungen einen sehr variierenden Bromgehalt ergaben:

1. 0,4530 g gaben 0,7604 AgBr = 71,43 Proz. Br,
2. 0,5920 g „ 0,9286 AgBr = 66,75 „ Br,
3. 0,5556 g „ 0,8254 AgBr = 63,22 „ Br.

Wäscht man jedoch das erhaltene Perbromid mit Chloroform so lange aus, bis letzteres nur noch schwach gelb gefärbt abläuft, und bestimmt dann, nach dem Trocknen zwischen Fliefspapier und zuletzt über Schwefelsäure, den Bromgehalt, so erhält man Zahlen, die einem bromwasserstoffsauren Hydroberberintetrabromid am nächsten kommen.

0,2814 g gaben 0,3463 AgBr = 52,37 Proz. Br.

Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4 . Br_4 . HBr$:	Gefunden:
Br 54,05	52,37.

Setzte ich das mit Chloroform ausgewaschene Einwirkungsprodukt einer Temperatur von 100° aus, so nahm dasselbe zuerst eine orangerote, zuletzt eine rotbraune Farbe an. Bis zum konstanten Gewicht dieser Temperatur ausgesetzt, verloren 0,4034 g 0,1290 g = 31,98 Proz. Der Bromgehalt des zurückgebliebenen Pulvers wurde nach Carius bestimmt, und gaben 0,1644 g 0,1198 AgBr = 31,00 Proz. Br. Auch

[1] Ber. d. d. chem. Ges. B. XXI, 836 u. f.

diese Zahlen würden annähernd für das Vorliegen eines bromwasserstoffsauren Hydroberberintetrabromids sprechen, indem letzteres bei einem Verlust von 1 Molekül HBr und 2 Atomen Br einen Verlust von 32,60 Proz. erleiden müfste, während 31,98 Proz. gefunden wurden. Das zurückbleibende Dibromhydroberberin würde einen Gehalt von 32,20 Proz. Br verlangen, während 31 Proz. Br gefunden wurden.

Überliefs ich das zuerst erhaltene bromreiche Perbromid in einem Exsiccator über Ätzkalk so lange sich selbst, bis dasselbe keinen Geruch nach Brom mehr zeigte, so nahm es allmählich eine gleichmäfsig bräunlich-gelbe Farbe an. Auch hier gaben die ausgeführten Brombestimmungen keinen sicheren Anhalt für die Zusammensetzung der vorliegenden Verbindung, obwohl dieselben untereinander übereinstimmten.

1. 0,3359 g gaben 0,4092 AgBr = 51,84 Proz. Br.
2. 0,2382 g „ 0,2931 AgBr = 51,94 Proz. Br.
3. 0,2855 g „ 0,3492 AgBr = 52,04 Proz. Br.

Die Zahlen stimmen mit denjenigen überein, welche das mit Chloroform ausgewaschene Perbromid bei der Analyse lieferte. Die dunkelrotbraune, stark nach Brom riechende Mutterlauge des ursprünglichen Perbromids schied nach mehrwöchentlichem Stehen, neben einem amorphen Körper, gut ausgebildete Krystalle ab. Ich sammelte daher das Ausgeschiedene, prefste es zwischen Fliefspapier und versuchte diese Krystalle durch Umkrystallisieren zu reinigen. Am besten lösten sich dieselben beim Erwärmen in Chloroform, um sich beim Verdunsten desselben in dunkelbraunen Nadeln wieder auszuscheiden. Nach Entfernung der Mutterlauge und Abwaschen mit Alkohol bildeten diese Krystalle gut ausgebildete, glänzende, dunkelbraune Nadeln. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes konnte bei einer Temperatur von 270° ein Schmelzen noch nicht konstatiert werden. Der Bromgehalt wurde nach Carius bestimmt, und gaben 0,2766 g 0,3566 AgBr = 54,86 Proz. Br.

Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4 . Br_4 . HBr$:	Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4 . Br_4 . HBr$:	Gefunden:
Br 54,05	54,35	54,86

Aus den angeführten Beobachtungen möchte ich den Schlufs ziehen, dafs das Hydroberberin bei der Behandlung mit Brom sich ähnlich wie das Berberin verhält, indem auch das Hydroberberin durch Einwirkung von Brom zunächst in ein Perbromid übergeht, welches jedoch leicht

Brom abdunstet, um dann ein wenig beständiges, amorphes, bromwasserstoffsaures Hydroberberintetrabromid zu liefern. Bei der geringen Beständigkeit, welche die aus dem Hydroberberin gewonnenen Bromide zeigen, ist allerdings nicht mit Sicherheit zu konstatieren, ob sich dieselben thatsächlich vom Hydroberberin ableiten oder ob dieselben nur als Berberinabkömmlinge anzusprechen sind. Das Verhalten gegen alkoholische Kalilauge (s. unten) scheint allerdings mehr für Hydroberberinbromide zu sprechen. Dagegen ist es nicht unwahrscheinlich, dafs das in braunen, glänzenden Krystallen krystallisierende Bromid als bromwasserstoffsaures Berberintetrabromid bezeichnet werden mufs, welches vielleicht mit den auf S. 621 beschriebenen Krystallen identisch ist. Bei der langen Einwirkung von Brom dürfte das Hydroberberin wohl, ähnlich wie durch Jod, in Berberin verwandelt werden.

h) Einwirkung von Kalilauge auf das Perbromid.

Durch die Einwirkung von Kalilauge auf das Perbromid hoffte ich einen Aufschlufs zu erhalten, in welcher Weise die Bromatome an das Hydroberberin angelagert seien. Zu diesem Zwecke übergofs ich das zerriebene, trockene Perbromid mit alkoholischer Kalilauge und erwärmte die Mischung mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade. Die von dem ausgeschiedenen Bromkalium durch Absaugen getrennte Flüssigkeit überliefs ich alsdann der Krystallisation, vereinigte das ausgeschiedene Produkt mit dem durch weiteres Eindampfen der Mutterlauge erhaltenen und versuchte schliefslich dasselbe durch Umkrystallisieren aus Alkohol zu reinigen. Neben einem braungelb gefärbten, amorphen Körper resultierten hierbei noch farblose Krystalle, die sich jedoch nur als Bromkalium charakterisierten. Zur Trennung dieser beiden Körper übergofs ich dieselben mit einem Gemisch aus Äther und Chloroform, durch welches das Bromkalium ungelöst blieb, der andere Körper dagegen in Lösung ging. Diese Lösung überliefs ich hierauf der freiwilligen Verdunstung, prefste den krystallinischen, braunen Rückstand auf einem Thonteller und krystallisierte ihn dann zu wiederholten Malen aus Essigäther um, wodurch schliefslich sehr gut ausgebildete Krystalle von citronengelber Farbe resultierten. Mit Salpeter geschmolzen, erwiesen sich dieselben als bromhaltig. Zerrieben, resultierte ein weifses, vollkommen geschmackloses Pulver, dessen Schmelzpunkt bei 148 bis 151° lag. In Wasser waren

diese Krystalle nicht löslich, dagegen lösten sie sich in kochendem absoluten Alkohol. Die Bestimmung des Bromgehaltes wurde nach Carius ausgeführt und gaben:

1. 0,2726 g 0,1298 AgBr = 20,26 Proz. Br.
2. 0,1997 g 0,0934 AgBr = 19,90 „ Br.
3. 0,2451 g 0,1150 AgBr = 19,96 „ Br.

Ein Monobromhydroberberin würde 19,24 Proz., ein Monobromberberin 19,32 Proz. Brom verlangen. Auch durch mehrmaliges Umkrystallisieren der Krystalle aus Alkohol und aus Essigäther gelang es nicht, ein anderes Resultat bei der Brombestimmung zu erzielen, da nach mehrmaligem Umkrystallisieren 0,2789 g 0,1322 AgBr = 20,17 Proz. Br ergaben. Die nähere Charakterisierung dieser Verbindung mufs daher ebenfalls den weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, die jetzt im hiesigen Laboratorium über Berberin und Hydroberberin von anderer Seite zur Ausführung gelangen. Nach den ermittelten Daten hat es fast den Anschein, als ob bei der Einwirkung der alkoholischen Kalilauge auf das Hydroberberinperbromid nicht nur eine Abspaltung von Brom oder von Bromwasserstoff stattfindet.

Berichtigung.

In der Abhandlung: Ein Doppelsalz aus Chlormagnesium und Chlorblei i. Bd. 28 S. 498, Abs. 5 Zeile 3 v. o., lies statt: erst undeutlich, meist undeutlich.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Soeben erschien: [15]

Anleitung zur

Darstellung organischer Präparate.

Von **Dr. S. Levy,**

Privatdocent der Chemie an der Universität Genf.

— Mit 33 Holzschnitten. —

Zweite umgearbeitete Auflage.

S. geh. M. 4.—. In Leinwandband gebunden M. 5.—.

Verlag von Gustav Fischer, Jena.

Soeben erschien: [16]

Dr. Hans Molisch,

Professor der Botanik an der technischen Hochschule in Graz.

Grundriss einer Histochemie

der

pflanzlichen Genussmittel.

Mit 15 Abbildungen. Preis 2 Mk.

In **Ferd. Dümmler's Verlagsbuchhandlung** in Berlin SW. 12 erschien soeben

Untersuchungen

über das

Ranzigwerden der Fette.

Ausgeführt unter Leitung des Hrn. Prof. Dr. **Gaffky** im Hygienischen Institut der Universität Giefsen.

Von **Dr. Ed. Ritsert.**

48 Seiten. Preis 1,— Mark.

Magnesit-Mehl ab Schlesien % Ko. 3 Mk., ab Berlin und Stettin 4½ Mk., ab Karlsruhe i. Baden 6 Mk, Silberputz % Ko. 12 Mk. off.

Bruck's Magnesit-Gruben-Comtoir, Berlin S.O. [18]

GUSTAV FOCK, Antiquariat,

Leipzig, Neumarkt 40, 38[I] und 17[I].

empfiehlt sein reichhaltiges Lager

chemischer Literatur,

über das ein Catalog (Verz. 33) erschienen ist, welcher gratis und franco zu Diensten steht.

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämmtlicher Gefäfse u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefäfse. [1]

Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franko.

Warmbrunn, Quilitz & Co.

40. Rosenthalerstrasse 40.

BERLIN, C. [2]

Niederlage ihrer Glashüttenwerke und Dampfschleifereien.

Fabrik und Lager von Apparaten, Gefässen und Geräthen für Chemie, Physik, Pharmacie, Sanitätswesen etc.

Schriftmalerei und Emaillir-Anstalt. Mechanische Werkstätten.

Extr. Filicis Ph. G. II.
Frisch bereitet.
Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a/Harz. [5]

Verlag v. **Robert Oppenheim** in **Berlin.**

Soeben erschien: [19]

PINNER,

9. Auflage.

* Repetitorium *
der
Organischen Chemie.

9. Auflage.

Preis:
Geh. Mark 7,—. Geb. Mark 7,50.
Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Archiv für Pharmacie

Archiv des Apotheker-Vereins im nördl. Deutschland)

Bd. 1—67 inclus. der ganzen Folge billig zu kaufen gesucht. Offerten unter **Ph. 12** a. d. Centralbureau des Deutschen Apotheker-Vereins. [12]

---

[4] **Einwickelpapiere,**
eleg. Farben, 5 Ko. frei *M.* 5.
Oberwesel a. Rh. **Fr. Reusch.**

Rhein- und Moselweine,
eigenes Wachstum.

Neuer Verlag von **Breitkopf & Härtel** in **Leipzig.**

Grundzüge der Theoretischen Chemie

von **Lothar Meyer.**

Mit zwei lithographirten Tafeln.
VIII, 206 S. 8°. Geh. 4 *M.* Fein geb. (Halbfranz) 5 *M.* 20 *Pf.*

Das kleine Buch ist nicht allein für den Gebrauch der Studirenden bestimmt, sondern soll auch denjenigen Freunden der Naturwissenschaft etwas bieten, welche weder die Zeit noch die Neigung haben sich in die Einzelheiten chemischer Forschung zu vertiefen. Zum Verständniss sind nur ganz geringe Vorkenntnisse erforderlich. [17]

Bach & Riedel,

BERLIN S., Alexandrinenstr. 57.

Emailleschmelzerei u. Schriftmalerei.

FABRIK und LAGER

pharmaceut., chemischer, physikalischer Apparate, Geräthschaften u. Gefässe.

Vollständige Einrichtungen für Apotheken u. Laboratorien.

Ergänzung einzelner Standgefässe nach Muster. [3a]

Medicinglas in sauberer Arbeit.

Reelle Bedienung. — Solide Preise.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. Greiss in Berlin.

Band 228, Heft 12.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1890.

Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

Ausgegeben den 29. Dezember.

INHALT.

Seite

A. Tschirch, Über den Anbau der Arzneipflanzen in Deutschland 663

R. Woy, Über das Terpen der Massoyrinde 687

F. A. Flückiger, Über das Suberin und die Zellen des Korkes 690

(Mitteilungen aus dem Pharmaceutischen Institute der Universität Strassburg.)

M. Pfrenger, Über die Bestandteile des Creolin-Pearson 701

M. Pfrenger, Über die Phenole des Birkenholzteers . . 713

Inhaltsverzeichnis über Band 228 (Jahrgang 1890) . . . 720

Eingegangene Beiträge.

F. Pfaff, Über die giftigen Bestandteile des Timbós, eines brasilianischen Fischgiftes.

E. Schmidt, Notiz über die Angelicasäure.

R. Gaze, Über einige propionsaure Salze.

(Geschlossen den 20. XII. 1890.)

Diese Zeitschrift erscheint, in der Regel monatlich einmal, in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang ℳ 12,—.

Alle Beiträge für das „**Archiv**“ sind an die

Archiv-Redaction

Herrn Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder
Herrn Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig,

alle die Inserate u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das

Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins,
Berlin SW. 12, Zimmer-Strafse No. 3/4,

einzusenden.

ARCHIV DER PHARMACIE.

228. Band, 12. Heft.

Der Anbau der Arzneigewächse in Deutschland.

Von A. Tschirch.

(Eingegangen den 24. X. 1890.)

Seit ungefähr 10 Jahren habe ich meine Aufmerksamkeit dem Anbau der Arzneigewächse, den Arzneipflanzenkulturen, zugewendet. Diese Studien, oftmals durch andere Arbeiten unterbrochen, sind nun in diesem Frühjahr zu einem gewissen Abschlusse gekommen, und ich konnte daher auf der grofsen allgemeinen Gartenbauausstellung in Berlin im April d. J. ein, wenn auch nicht ganz vollständiges, so doch übersichtliches Bild wenigstens der deutschen Arzneipflanzenkulturen geben. Eine Anzahl der Kulturorte habe ich im Laufe der Jahre selbst besucht, über andere habe ich mehr oder weniger eingehende Berichte erhalten, an der Ausgestaltung der Kulturen auf den Rieselfeldern in Blankenburg bei Berlin habe ich bis zu meinem Fortgange von Berlin lebhaften Anteil genommen und dieselben als Mitglied der leitenden Kommission unter meiner speziellen Kontrolle gehabt. Die Hoffnung, auch über die weniger bekannten, kleineren Kulturorte etwas Zuverlässiges zu erfahren, mufste ich leider aufgeben, da ein an die Bezirks- und Kreisvorsteher des Deutschen Apotheker-Vereins versendetes und in den Fachblättern[1] veröffentlichtes Cirkular nur von einer kleinen Anzahl von Fachgenossen beantwortet worden ist und die wenigen, die es beantworteten, irgend spezielle Daten zu machen nicht in der Lage waren. Dagegen haben mich durch die ausführlichsten Angaben in liebenswürdigster Weise unterstützt die Herren Assessor Steinicke in Cölleda und Bürgermeister von Schultes in Schweinfurt sowie der Stadtmagistrat von Nürnberg. Einige wertvolle Angaben verdanke ich auch den Herren Seifert, Dr. von Bose, R. Tonndorf und Max Schulze in Jena, den Herren Rümpler in Erfurt, Schimmel & Co. in Leipzig, Schwammkrug in Schneeberg

[1] Vergl. Apotheker-Zeitung vom 22. Jan. 1890.

Dr. Unger, zahlreichen Drogenhandlungen und mehreren Apothekern, denen ich allen an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Die geschichtliche Entwickelung der schon bei den Römern in Blüte stehenden Arzneipflanzenkulturen in Deutschland kann ich an dieser Stelle übergehen, da ich dieselbe in ihren Hauptzügen bereits anderwärts[1] geschildert und daselbst auch die Wege angedeutet habe, die der Anbau von Arzneipflanzen seit dem wohl auf Betreiben der Benediktiner erlassenen *Capitulare de villis et hortis imperialibus* Karl's des Grofsen eingeschlagen hat. Hier handelt es sich mir nur darum, auf Grund eines umfangreichen Materials die Fragen zu erörtern: Welchen Umfang besitzt die Arzneipflanzenkultur gegenwärtig in Deutschland, und welche Aussichten bieten sich ihr in der Zukunft, insbesondere ist eine weitere Ausdehnung der Kulturen zu empfehlen und unter welchen Voraussetzungen ist die Kultur von Arzneigewächsen lohnend?

Über den Umfang und die Art der Kulturen finde ich in der einschlägigen Litteratur[2] nur einige Andeutungen und auch diese sind nicht einmal durchgängig zuverlässig. Es verlohnt sich daher der Mühe, der Frage näher zu treten.

Auf Grund der Erfahrungen, die ich bei den heimischen und den indischen Kulturen gemacht habe, unterscheide ich drei Kulturmethoden:

1. die Plantagen- oder Feldkultur,
2. die Kampong-[3] oder Gartenkultur.
3. die Alleekultur.

---

[1] Im Artikel „Arzneipflanzen" in der Realencyklopädie der gesamten Pharmacie, Bd. I, p. 641.

[2] Göppert, Die offizinellen und technisch wichtigsten Pflanzen der Gärten, Görlitz 1852, — Schmidt, Handbuch der medizinischen und Farbekräuter, Gotha 1832, — Sköller, Anbau der Arzneigewächse, Leipzig 1843 (nicht gesehen!), — Salomon, Handbuch der höheren Pflanzenkultur, Stuttgart 1880, — Schöller, Der Anbau der Arzneigewächse, Nordhausen 1843, — Löbe, Anleitung zum rationellen Anbau der Handelsgewächse, Stuttgart 1868 bis 1870, — Jäger, Der Apothekergarten, Hannover 1890.

[3] Kampong ist das malaiische Wort für Dorf, deckt sich aber nicht ganz mit diesem Begriff, es liegt noch ein Gegensatz darin gegen die Wohnungen der Europäer und schliefst nicht mit Notwendigkeit die Mehrzahl von Gebäuden ein.

In Java befinden sich in Plantagenkultur z. B. China, Muskat, Reis, Kaffee, Thee, Guttapercha, in Ceylon Zimt, in Kampongkultur in Java Vanille, in Ceylon (Kampong-) Kaffee und alle Fruchtbäume, in Alleekultur auf Java Dammara, auf Ceylon da und dort China und Vanille.

Der Charakter der Plantagenkultur ist der, dafs gröfsere Areale mit der betreffenden Pflanze bestellt werden, die Kultur also im grofsen Style betrieben wird, der Charakter der Kampongkultur dagegen der, dafs nur kleine Flächen, mögen dieselben nun auf dem Felde oder im Garten am Hause liegen, zum Anbau der oft beliebig wechselnden Nutzpflanzen herangezogen werden. Was endlich eine Alleekultur ist, sagt der Name.

In Deutschland ist bei den Arzneipflanzen sowohl die Plantagen- oder Feldkultur, als auch die Kampong- oder Gartenkultur in Anwendung. Für erstere ist Cölleda (spr. Kölleda), für letztere Jenalöbnitz typisch. Um uns über die Art der Kulturen zu verständigen, werden wir daher am besten thun, diesen beiden typischen Kulturorten einen Besuch abzustatten.

Nach Cölleda,[1] das an einem Nebenflüfschen der Unstrut liegt, führt uns die sog. „Pfefferminzbahn", eine Sekundärbahn langsamsten Tempos, die Grofsheringen mit Straufsfurt und Nordhausen verbindet und deren Namen schon die Bedeutung des Landstriches, den wir nunmehr betreten, andeutet. Die kleine freundliche Ortschaft, die die Einwohner Cölln oder Cölle nennen, ist schon seit ziemlicher Zeit, jedenfalls seit Anfang dieses Jahrhunderts, Kulturort. Es streitet sich mit Neuhausen um den Ruhm der Einführung der Arzneipflanzenkultur. Die einen bezeichnen einen Ökonomen Vogel in dem benachbarten Neuhausen, die anderen[2] den Ackerbürger Engelhardt in Cölleda als den Begründer der Kulturen (1817). Sicher ist, dafs von den beiden

[1] Cölleda ist der Mittelpunkt eines weiten Gebietes der Arzneipflanzenkultur, welches im Norden von der Goldenen Aue, im Westen von Langensalza, im Süden von der Linie Gotha-Apolda und im Osten von dem Längengrad von Naumburg begrenzt wird, ein weites, dem Thüringerwalde vorgelagertes Hügelland, das die Unstrut mit ihren Nebenflüssen durchströmt.

[2] Vergl. besonders Schwabe, Der Medizinkräuterbau in Thüringen, Korrespondenzbl. d. allgem. ärztlichen Ver. v. Thüringen 1876, No. 4 u. 5; eine vortreffliche Zusammenstellung, der ich im folgenden mancherlei Angaben entnommen habe.

Centren Cölleda und Grofs- und Klein-Neuhausen sich der Gedanke, Arzneipflanzen im grofsen zu bauen, „Botanisie“ zu treiben, wie man dort sagt, bald über die ganze Gegend verbreitete. Zur Zeit bauen aufser den genannten Orten noch Arzneikräuter Frohndorf, Stödten Orlishausen, Heldrungen, Büchel, Gorsleben, Hemleben, Kannewurf, Schlauraf, Ringleben, Hafsleben, Gebesee, alles Orte, die in der Nähe Cölleda's, 3 bis 4 Stunden im Umkreise, liegen.

In allen diesen Ortschaften, wenigstens in der überwiegenden Mehrzahl, wird Plantagenkultur betrieben. Grofse Strecken von vielen Morgen werden mit derselben Pflanze bestellt. Doch bauen nicht alle dieselben Arten, so findet man in Cölleda vorwiegend Angelica (Ahnegilke), Levisticum (Liepstock), Wermuth (Wermbde), Pfeffer- und Krauseminze, weniger Alant und Baldrian, Neuhausen baut seit 80 Jahren Baldrian, Frohndorf Angelica, Heldrungen besonders Küchenkräuter, aber auch Cardobenedicten, Melisse, Wermuth, Meiran, Malven, Salbei, Seifenwurz u. a., Gebesee und Ringleben Mentha, Angelica, Cardobenedicten, Schlauraf, Malven, Hemleben und Gorsleben Wermuth und Melisse u. s. f. fast jeder Ort hat seine Spezialität; fast die ganze Crescenz geht aber nach Cölleda, wo nicht nur die Grofskultivateure, sondern auch die Grofshändler ihren Sitz haben.

Die wichtigste Arzneipflanze der Gegend ist die *Mentha*, auf deren Anbau die Cultivateure, die hier den Namen Kräuterzüchter oder „Botanikker“ tragen, die gröfste Sorgfalt verwenden. Sie verlangt leichten, nicht lehmigen, schwarzen thonfreien Boden und gedeiht durchaus nicht im ganzen Distrikt, sondern vorwiegend in der Gemarkung Cölleda, in anderen Bezirken wird sie leicht schlecht („quadder“) und entartet, so ist sie in höher gelegenen Distrikten lange nicht so gut als in tiefer liegenden. Das ist eine dort allgemein bekannte Thatsache. Sie verlangt Bodenwechsel, meist steht sie in Fruchtwechsel mit Gerste. Im Oktober werden die Wurzeln und Ausläufer, nachdem die perennierende Pflanze durch den zweiten Schnitt stark zurückgeschnitten aus dem Boden herausgepflügt und auf einen anderen Acker übertragen. Im darauf folgenden Sommer wird zweimal „geschnitten“, der erste Schnitt — es ist eigentlich kein solcher, denn die Blätter werden abgestreift — findet zwischen Mitte und Ende Juli statt und liefert den besten, der zweite Mitte September. Der erste enthält nur Blätter, der zweite auch Sprosse; ersterer ist

Drogistenware, letzterer dient vorwiegend zur Öldestillation. Die geernteten Blätter auf grofsen Heuwagen eingefahren — ein eigenartiger Anblick! — werden an der Luft getrocknet. 4 Morgen liefern meist ca. 8 Centner trockene Fol. Menth. pip., im Maximum liefert der Morgen 5 Centner. Eine Erneuerung durch Samen findet nicht statt, kann auch nicht stattfinden, da die Pflanze keinen Samen ansetzt. Die Erneuerung findet ausschliefslich durch die Ausläufer statt. 1817 wurde in Cölleda mit der Pfefferminzkultur begonnen, 1866 erreichte sie den Höhepunkt, und weit über 100 Morgen waren mit „botanischen Kräutern" bestellt. Jetzt ist der Umfang des Anbaues und der Ertrag wechselnd. 1886 wurden produziert

ca. 1000 Centner Pfefferminze und 300 Centner Krauseminze
1887 „ 2000 „ „ „ 350 „ Krauseminze[1]

In den siebziger Jahren ist die Kultur durch den Rübenbau stark zurückgegangen, der auch in diesen Gegenden viel Land an sich rifs. Trotzdem standen 1886 ca. 118 und 1887 ca. 136, 1888 ca. 150 Morgen in Cölleda und nächster Umgebung unter Pfefferminze, 1888 ca. 60 Morgen unter Krauseminze.

1887 sah ich dort auch Öl destillieren[2]. Die Gebr. Kirchner, „die gröfsten Botanikker" der Gegend, besitzen eine Destillierblase alter Konstruktion, mit der sie immer einen Centner auf einmal destillieren — als Vorlage dient eine Florentiner Flasche — und daraus $^1/_2$ kg Öl[3] erhalten, dessen Wert natürlich von den Handelskonjunkturen abhängig ist. Damals war *Ol. Menth. pip.* sehr billig, aber *Ol. Menth. crisp.*, welches auch in Cölleda destilliert wird, sehr gesucht und fast doppelt so hoch bezahlt. 1886 destillierte Cölleda 400 Pfund, 1887 etwa ebensoviel *Ol. Menth. crisp.*

Die Krauseminze wird ebenso behandelt wie die Pfefferminze, die Kultur ist aber lange nicht so umfangreich. (Kirchner baute 1886 ca. 5 Morgen.)

---

[1] In früheren Jahren betrug der Ertrag des Kultivateurs Kirchner, der als $^2/_5$ des Gesamtertrages geschätzt wird (nach Schwabe)

	1870	1871	1872	1873	
Mentha pip. . . .	203	491	406	395	Centner
Mentha crisp. . .	65	96	88	65	„

[2] Nach Schwabe gab es 1876 noch 30 Destillationen. Dieselben sind bis auf einige wenige eingegangen.

[3] Schimmel erzielt ebenfalls ca. 1 Proz.

Nächst der Minze nimmt die Angelicawurzel die wichtigste Stelle ein. *Archangelica officinalis* ist zweijährig. Sie wird im zweiten Jahre gegraben. Im ersten entwickelt die aus im März gesäten Samen erzogene Pflanze eine nur 1 cm dicke, unverzweigte Pfahlwurzel und eine kleine basale Blattrosette, im zweiten erst entsteht die reich bezaserte Wurzel, wie wir sie im Handel finden. Die Bezaserung am Wurzelhalse ist eine um so reichere, je besser der Boden und je weiter die Pflanzen stehen. Die Angelika wird gewöhnlich am Schlusse des ersten Jahres herausgenommen und im nächsten Frühjahr auf einen anderen Acker gepflanzt, „gesteckt“ wie die Rüben. Der Abstand der in Reihen gesetzten Pflanzen beträgt ca. 3 Fufs (wie beim Thee!). Im zweiten Jahre entwickeln sich die mächtigen Blätter, und bald erscheint auch die Anlage des Blütenschaftes. Die letztere jedoch, das „Herz“, wird Anfang August herausgeschnitten, die Entwickelung der Inflorescenz also verhindert. Die gesamte Assimilation kommt dem sich rasch und mächtig entwickelnden Wurzelkörper zu gute. Im September wird die Wurzel gegraben. Man bedient sich dazu eines eigentümlichen Instrumentes, des Spiefses, um die Wurzeln aus dem Boden zu bringen; dasselbe besitzt beistehende Form.

Die herausgehobenen Wurzeln werden alsdann mit dem sogenannten Karst, einer Hacke, herausgehackt. Die Erscheinung, die die Wurzelgräber häufig beobachten, dafs ihnen bei Berührung mit verletzten Wurzeln die Hände anschwellen, beruht darauf, dafs die Ölgänge der Pflanze im frischen Zustande einen Milchsaft enthalten, der hautreizende Eigenschaften besitzt, die sich erst beim Trocknen, wodurch derselbe eine Veränderung erleidet, verlieren. Die getrocknete Droge enthält in den Ölgängen nur ätherisches Öl (bezw. Harz), welches Öl ebenfalls in Cölleda — freilich in nur geringem Umfange — destilliert wird. In kleinen Mengen wird Angelica auch frisch zur Destillation an Schimmel gesandt.

Die Produktion von Angelicawurzel betrug:

1886 . . . . 3000 Centner
1887 . . . . 2250 „

Es waren 1887 und 1888 in Cölleda und Umgegend ca. 140 Morgen mit Angelica bestellt.

Auch Levisticum wird noch im grofsen Stil (70 Morgen) gebaut, übrigens ganz ebenso behandelt wie Angelica. Die Produktion betrug:

1886 . . . . 1000 Centner
1887 . . . . 200 Centner[1]

Von Angelica und Liepstock wird übrigens auch das Kraut verwendet.

Bei beiden werden die gegrabenen Wurzeln — eigentlich das kurze Rhizom mit den Wurzelzasern —, ohne vorher in Zöpfe gedreht zu werden, auf Fäden gereiht und an der Luft getrocknet. Wer im Herbst Cölleda besucht, sieht allerwärts, an Häusern, Ställen, an den Veranden, ja selbst quer über die Wege diese Wurzelguirlanden aufgehängt.

Auch der Baldrian spielt eine grofse Rolle. Er wird zwar in Cölleda selbst wenig gebaut, aber von dort in grofsen Mengen exportiert.

1886 . . . . 2000 Centner
1887 . . . . 3000 „

1887 waren in der Umgegend von Cölleda 250 Morgen unter Baldriankultur, 1888 200. Man sät ihn in Mistbeeten an und erntet das Rhizom mit den Wurzeln im September des zweiten Jahres.

In geringerer Menge wird Alant gebaut. Die Produktion an *Rhiz. Enulae* betrug:

1886 . . . . 1000 Centner
1887 . . . . 500 „

Seit für die Denaturierung des Salzes nicht mehr viel Wermuthkraut verwendet wird, ist die Kultur von *Artemisia Absynthium* zurückgegangen. Die im April und Mai erscheinenden Wurzelblätter bilden den ersten „Pfluck“ und die „Blätterwermuth“ des Handels, im Laufe des Hochsommers werden alsdann die Stengelblätter — für einzelne Kunden mit den Blütenständen — gesammelt; sie bilden den sogenannten „Blüten- oder Samenwermuth“. Man verschickt den Wermuth in 30-Pfundbündeln. Der Ertrag betrug in Cölleda und Umgegend:

1886 ca. 2000 Centner
1887 ca. 1500 Centner[2]

---

[1] Kirchner erntete:

	1870	1871	1872	1873	
Angelica	598	236	568	945	Centner
Levisticum	153	134	86	318	„

In meinem oben erwähnten Artikel „Arzneipflanzen“ sind auf Grund der Angaben Flückiger's (Pharmakognosie), die auf einer Verwechselung der Kilogramme mit Centnern beruhen, viel zu hohe Zahlen angegeben.

[2] Alle Zahlenangaben verdanke ich Herrn Assessor Steinicke in Cölleda.

In viel geringerem Maſse wurden 1888 Cardobenedicten, Seifenwurzel, Malven, Salbei, Melisse, — Kümmel und Fenchel nur versuchsweise — angebaut.[1]

In der oben angegebenen Begrenzung des Cölledaer Gebietes wäre Erfurt nicht in dasselbe einzubeziehen, es liegt gerade auf der Grenze. In der That gehört dasselbe auch sachlich nicht dazu, denn es wird in den Dörfern in der Umgegend Erfurts keine der oben genannten Pflanzen kultiviert, dagegen in groſser Menge Kümmel, Koriander, Sinapis alb., Mohn, Anis und Faenum graecum. Trotz vielfacher Bemühungen habe ich über diese Kulturen nichts in Erfahrung bringen können. Erfurt, „schon im frühen Mittelalter eine Central- und Musterstätte für Land- und Gartenbau, jetzt wohl die unbestrittene Königin der Blumen- und Samenzucht", — wo schon 1290 *Isatis tinctoria* gebaut wurde, baut selbst jetzt keine Arzneipflanzen mehr.

Wohl ebenfalls in Plantagenbetrieb befinden sich die Kulturen bei Schneeberg im sächsischen Erzgebirge, wo die Dörfer Bockau, Lauter, Zschorlau und Sachsenfeld besonders Angelica, aber auch viel Baldrian, Meum (und Levisticum?) bauen. Die Produktion betrug 1887 ca. 500 Centner Angelica und ca. 30 Centner Baldrian. Auch hier ist der Anbau von Arzneipflanzen nur Nebenerwerbszweig. Der Boden ist fett und wird gut gedüngt. Der Untergrund ist meist verwitterter Glimmerschiefer oder Gneis.

Leider war es mir nicht möglich, die ebenfalls im groſsen betriebenen Arzneipflanzenkulturen in der Nähe von Schweinfurt und Nürnberg selbst zu besuchen.[2] Ich hoffe dies bald einmal thun zu können und werde dann nicht verfehlen, darüber zu berichten. Das Gebiet Nürnberg-Schweinfurt — wohl der älteste Bezirk deutscher Heilpflanzenkultur — baut ganz andere Arzneipflanzen als die vorher besprochenen. Hier dominieren die Malvaceen. So wird Althaea in der Umgegend von Schweinfurt, besonders in Gochsheim, Sennfeld und Schwebheim, die Stockrose in Prichsenstädt gebaut, beide werden

---

[1] Im ganzen Gebiet wird die Kultur nur als Nebenerwerbszweig der hauptsächlich landwirtschaftliche Produkte bauenden Bevölkerung betrieben.

[2] Ich verdanke die ausführlichsten Angaben den Stadtmagistraten der beiden Städte. Besonders Herr Bürgermeister von Schultes in Schweinfurt hat mir viele Angaben übermittelt, wofür den Herren auch an dieser Stelle mein bester Dank ausgesprochen sei.

auch bei Nürnberg in den Dörfern Grofsreuth, Kleinreuth, Lohe, Almoshof, Kraftshof, Thon, Buch, Wetzendorf, Rohnhof, Poppenreuth und Sack angepflanzt. Beide Orte, Nürnberg und Schweinfurt, ringen seit Beginn dieses Jahrhunderts um die Palme. Soweit ich aus den Berichten ein Urteil gewinnen kann, ist ein harter, sandiger Boden für die Schleimentwickelung besser als ein fetter und wasserreicher.

Der Umfang der Kulturen ist an beiden Orten geringer als im Cölledaer Revier und übersteigt für eine Art 50 Morgen selten.

Nürnberg wird ungefähr ebensoviel wie Schweinfurt produzieren. Beide zusammen lieferten 1889 nach Norddeutschland allein ca. 300 Centner *Rad. Althaeae*, die Gesamtproduktion schätze ich auf das Doppelte.

Im grofsen betrieben werden aufser den genannten anscheinend auch noch die Kulturen in Aken a. d. Elbe, wo früher Malvaceen, jetzt besonders Verbascum, Mentha, Arthemisia Absynth., Melissa, aber auch Sinapis alba, Ruta, Fenchel, Conium, Hyoscyamus, Datura, Hyssopus u. a. gebaut wird, sowie die Rosen- und die Fenchel- und Kümmelkultur in Sachsen.

Die grofsen Rosenkulturen in Sachsen zwischen Miltitz und Markranstädt, in denen (auf 65 sächsischen Acker) fast ausschliefslich die bulgarische Rose, *Rosa damascena* Mill., gebaut wird, liefern das Material für das deutsche Rosenöl der Firma Schimmel & Co. und die nicht minder ausgedehnten Kulturen von Umbelliferensamen (Fenchel, Kümmel, Koriander) bei Erfurt, Weifsenfels, zwischen Markranstädt und Lütjers (in Sachsen) sowie bei Quedlinburg, über deren Ausdehnung ich leider, trotz vieler Bemühungen, wenig erfahren konnte, die Früchte in die Offizin und in die Fabriken von ätherischen Ölen. Allein die Gegend zwischen Markranstädt und Lütjers produziert per Jahr 10 bis 15 000 Centner Fenchel.

Über die anderen dort kultivierten Arzneipflanzen ist die Tabelle am Schlufs zu vergleichen.

Als Repräsentant des zweiten Kulturtypus ist das Dörfchen Jenalöbnitz, zwei Stunden östlich von Jena, zu betrachten. Auch diesen Ort habe ich selbst besucht.

Wenn in Cölleda alles im grofsen, so wird in Jenalöbnitz und anderen Dörfern in der Umgegend Jenas alles in kleinem Stile angebaut. Wir finden hier keine Plantagen- oder Feldkultur, sondern Kampong- oder Gartenkultur. Nicht eine oder wenige Arzneipflanzen werden allein oder fast ausschliefslich und im grofsen gebaut, sondern unzählige Arten werden gepflanzt: offizinelle und obsolete stehen neben einander, verkäuflich sind beide. Denn darüber kann gar kein Zweifel sein, dafs das Volk zehnmal mehr Pflanzen arzneilich anwendet, als die Pharmakopöen aufführen und ganz und gar nicht darnach fragt, was offizinell ist und was nicht.

Nichts ist anmutiger, als eine Wanderung durch die Felder von Jenalöbnitz zur Zeit der Blüte aller der zahllosen Gewächse. Von den umliegenden Bergen sieht es aus, als wäre das Dörfchen auf einem türkischen Teppich aufgebaut, der an Farbenpracht und Mannigfaltigkeit des Musters einem echten nichts nachgiebt. Im Garten und auf dem Felde ist alles in kleinen Quartieren angepflanzt. Jeder der Bauern baut fast alle käuflichen Pflanzen. Da leuchten neben den mattblauen Blüten der Althaea die prachtvollen gelben Blütenkörbe des Alant aus dem grauen Laube hervor, neben *Cheiranthus Cheiri* steht *Lappa*, neben dem Fenchel Pastinac und Boretsch, und selbst die prachtvollen Helme des Aconit fehlen nicht und fügen dem Bilde eine neue kräftige Farbe ein. Die schönen Inflorescenzen der Scorzonera bilden einen anmutigen Kontrast zu den hellen Blütenkörben der römischen Kamille, den prachtvollen Blüten des Allermannsharnisch und dem duftigen Diptam. In den Gärten steht die bienenumschwärmte *Asclepias syriaca* und der giftige *Rhus toxicodendron* („Rofs“ genannt), der nur mit Handschuhen gepflückt werden darf, neben *Spilanthes*, *Lactuca* und *Cochlearia*, an den Berghängen aber (besonders am Mönchs- oder Gleisberge) ziehen sich bunte Streifen von *Paeonia* hin neben grauer *Salvia* und duftiger *Mentha* und *Melissa*.

Wie verschieden ist das Bild von dem, welches wir in Cölleda erhalten! Dort grofse Felder mit derselben Art bestellt, hier kleine, oft nur einige Quadratmeter grofse Quartiere, dort einige wenige, hier 60 und mehr Pflanzen durcheinander. — Der Boden um Jenalöbnitz ist Muschelkalk.

Am wichtigsten für Jenalöbnitz ist der *Boretsch*, *Cheiranthus Cheiri*, *Cochlearia officinalis*, *Spilanthes oleracea*, *Paeonia*, *Salvia* und *Althaea*. Dieselben werden auch jetzt noch, obwohl die meisten nicht

„offiziell“ sind — wie die Bauern sagen — in grofsen Mengen angepflanzt und zeigen uns, dafs die Pharmakopöen mit den wenigen in ihnen aufgeführten Arzneipflanzen durchaus keinen richtigen Mafsstab abgeben für das, was wirklich in Gebrauch ist.

Ich bin erstaunt gewesen, von Drogisten und Landapothekern zu erfahren, dafs gegen 50 als obsolet verschrieene Drogen noch heute in vielen Centnern jährlich verbraucht werden. Von Jenalöbnitz werden z. B. von Borago jährlich 2500 bis 3000 kg, von Paeoniablütenblättern 1000 bis 1200 kg versandt, und die ganze Gegend um Jena, die vorwiegend nicht offizinelle Kräuter baut, hat eine jährliche Ausfuhr im Betrage von 100 000 bis 120 000 Mk.!

Um mich über den Verbrauch dieser sogenannten obsoleten Drogen zu unterrichten, habe ich mich an vier der bedeutendsten Drogenfirmen gewendet mit der Bitte, mir den jährlichen Verbrauch an obsoleten deutschen Drogen anzugeben. Dieselben sind meiner Bitte bereitwilligst entgegengekommen. Hier olgen einige Zahlen:

	kg		kg
Flor. Calendulae	70	*Herb. Saturejae*	60
„ *Lamii*	40	„ *Veronicae*	150
„ *Paeoniae*	30	„ *Violae tricolor*	500
Herb. Abrotani	20	*Sem. Nigellae*	500
„ *Aconiti*	130	*Rad. Consolidae*	500
„ *Adonidis*	25	„ *Cynoglossi*	100
„ *Basilici*	60	*Herb. Equiseti*	100
„ *Card. benedict.*	1000	„ *Pulmonariae*	500
„ *Dracunculi*	100	„ *Rorellae*	600
„ *Hederae terrestr.*	60	*Rad. Bryoniae*	500
„ *Hyssopi*	500	*Flor. Boraginis*	500
„ *Matrisilviae*	100	*Herb. Salviae sclar.*	500
„ *Rutae*	130		

Die angeführten Zahlen beziehen sich nur auf den jährlichen Umsatz eines Hauses. Man kann sich daraus ein Bild machen, wie viel von diesen sogenannten obsoleten Drogen noch überhaupt verbraucht wird. Man mufs die Zahlen mindestens verzehnfachen.

Doch zurück in das liebliche Thüringen!

Wie Cölleda nur der Hauptort und Ausgangspunkt der Arzneipflanzenkultur für die Gegend war und ist, so ist Jenalöbnitz nur der bekannteste der in der Umgegend von Jena bauenden Orte und der, welcher im Mittelpunkt der Kulturen liegt. Aufser ihm kultivieren noch Beutnitz, Naura, Graitschen, Golmsdorf, Löberschütz

und Frauenprieſsnitz. Diese alle bauen z. B. viel Borago, Löberschütz besonders *Verbascum*, *Althaea*, *Malven*, *Origanum* aber auch *Datura*, Frauenprieſsnitz besonders *Anethum*, *Cichorium*, *Lappa*, *Cnicus benedictus*, *Salvia*, *Melisse*. Der Umsatz von Jenalöbnitz erreichte 1887 12 000 Mk., Frauenprieſsnitz erzielte 10 000 Mk. Zu diesen Orten kommen nun noch zahlreiche andere Orte des zwischen Golmsdorf und Bürgel sich erstreckenden Gleifsethales, in welchem (nach Schwabe) schon 1780 mit der Kultur begonnen wurde und woselbst neben *Cardobenedicten*, *Lactuca virosa*, *Saponaria*, *Nigella damascena*, *Paeonia*, *Inula*, *Anthemis nobilis*, *Calendula officinalis* auch *Angelica*, *Levisticum*, *Althaea*, *Mentha* und *Melisse* gebaut wird, doch fand ich schon 1887, dafs man auch hier wie in Jenalöbnitz anfängt, eine Teilung vorzunehmen: man überläfst *Angelica*, *Levisticum* und *Mentha* dem Bezirke Cölleda und Schneeberg, die *Malvaceen* Nürnberg und Schweinfurt, die *Umbelliferensamen* Erfurt und Halle. So wird die Jenenser Gegend immer mehr ein Bezirk für die selteneren Arzneipflanzen. In neuerer Zeit hat nun auch Jena selbst angefangen, in gröfserem Umfange Medizinalkräuter (bes. *Sylibum Marianum*, *Satureja montana*, *Scorzonera*, *Inula* u. a.) zu bauen, der Anregung der beiden Tonndorf's folgend, deren Vorfahr Michael Tonndorf vor ca. 150 Jahren die Arzneipflanzenkultur in dem dortigen Bezirk eingeführt hat; und wenn nicht alle Zeichen trügen, so wird in nicht zu ferner Zeit dort mehr angepflanzt werden, als in der ganzen Gegend. Die Produktion von Jena wächst in starker Progression.

Im ganzen Jenenser Revier wurden 1888 kultiviert[1] und in den Handel gebracht: *Althaea officinalis* (*Flor.*, *Fol.* und Wurzel), *Borago officinalis* (*Flor.* und *Herb.*), *Calendula officinal.* (*Flor.* und *Herb.*), *Cheiranthus Cheiri* (*Flor.*), *Lilium alb.* (*Flor.*), *Alcea rosea* (*Flor.*), *Paeonia officinalis* (Blütenblätter, Wurzel, Samen), *Rosa damascena* und *centifolia*, *Salvia sclarea* (*Flor.*), *Spilanthes oleracea* (*Flor.*), *Arthemisia Abrotanum* und *Absynthium* (*Herb.*), *Aconitum Napellus* (*Herb.*), *Ocimum basilicum* (*Herb.*), *Borago officinalis* (*Herb.*), *Cnicus benedictus* (*Herb.*), *Cherefolium* (*Herb.*), *Cochlearia officinalis* (*Herb.*), *Cynoglossum*, *Hyssopus*, *Lactuca virosa*, *Melissa*, *Mentha pip.* und *crisp.* (in geringer Menge), *Petroselinum*, *Pulegium*, *Rhus toxicodendrum* (nur in Jenalöbnitz, die Kultur von

[1] Ich verdanke diese Angaben der Güte des Herrn R. Tonndorf in Jena.

Rhus radicans ist eingegangen!), *Ruta*, *Salvia officinalis*, *Saponaria*, *Satureja*, *Thymus*, *Hyoscyamus* (alle *Herb.* bezw. *Fol.* liefernd), ferner als Wurzelpflanzen: *Angelica*, *Lappa*, *Bryonia*, *Cichorium*, *Cynoglossum*, *Inula*, *Petroselinum*, *Saponaria*, *Scorzonera*, *Valeriana*, *Gladiolus* und zur Samengewinnung *Anethum*, *Card. marian.*, *Petroselinum*, *Paeonia*.

Wie in Jenalöbnitz, wird nun auch in sehr vielen anderen Orten die Kultur der Arzneipflanzen betrieben, nur in noch kleinerem Stil. Die Orte hier alle aufzuführen, hiefse die Hälfte der am Schlusse dieser Arbeit folgenden Tabelle abschreiben, in welche ich dieselben, soweit sie zu meiner Kognition gekommen sind, eingetragen habe. Ich erwähne daher nur die Harzorte Quedlinburg, Gernrode, Westerhausen, Ballenstedt, Rieden, Paulsfelde, welche (nach Schwabe) Calendula, Datura, Melisse, Mentha, Pyrethrum, Verbascum, Foeniculum, Anis, Petroselinum, Coriander, Absynth, Borago, Cardobenedicten, Cochlearia, Ysop, Thymian, Majoran, Ruta, Salvia, Angelica, Levisticum, Saponaria, Valeriana u. a. bauen. Aufserdem sind unzählige, über das ganze Deutsche Reich verstreute Apothekengärten und Gärtchen Pflanzstätten von Arzneipflanzen. In ihnen blüht die Königskerze, die Malve, der Bienensaug, die Calendula und die Kamille, wird Estragon und Melisse, ja da und dort auch der Absynth gepflegt. Kleine und kleinste Quartiere sind es, oft selbst so klein, dafs sie kaum den eigenen Bedarf decken. Aber die Ernte erfordert auch keine Arbeitskräfte: der Besitzer und seine Gattin pflücken die Blüten und sammeln das Kraut in den Mufsestunden.

Das Bild, welches ich von den Arzneipflanzenkulturen zu entwerfen mir vorgenommen, würde aber eine nicht unwesentliche Lücke zeigen, wenn ich die Dorfgärten vergessen wollte, in denen nicht nur heilkräftige Kräuter für den eigenen Bedarf gebaut werden, sondern die auch dem Besitzer meist noch einen kleinen Ertrag durch Verkauf an die benachbarte Apotheke abwerfen. In ihnen findet man neben Rosen, Astern, Georginen und Nelken, Petersilie und Dill, Althaea und Ruta, Angelica und Liepstock, Malven und Ysop, Minze und Salbei.

Diese vollständige Zersplitterung der Kultur ist es eben, die eine Übersicht über die deutsche Arzneipflanzenkultur so erschwert, eine genaue Statistik geradezu unmöglich macht.

Ganz im Stile der Jenalöbnitzer Kulturen sind nun auch die Kulturen angelegt, die der Verein zur Beförderung des Gartenbaues in den königl. preufsischen Staaten auf den Rieselfeldern in Blankenburg bei Berlin eingerichtet hat. Dabei ist freilich zu berücksichtigen, dafs dieselben in dem bisherigen Umfange (ca. 65 ar) nur als Versuche zu betrachten sind und man bei günstigen Resultaten zum Anbau in grofsem Stil schreiten wird. Angelegt wurden dieselben, um die Frage zu entscheiden, ob sich auf den ausgedehnten Rieselfeldern der Stadt Berlin Arzneipflanzen mit Erfolg anbauen lassen. Obwohl die Kulturen auch z. Z. noch nicht aus dem Versuchsstadium heraus sind — sie sind erst 1887 angelegt worden — läfst sich doch schon jetzt die Frage bejahen und es werden z. Z. bereits auch auf benachbarten Rieselfeldern von verschiedenen Pächtern, die sich hierzu durch die günstigen Resultate in Blankenburg bewogen gefühlt haben, Arzneipflanzen gebaut.

Angebaut wurden 1889 daselbst: *Datura Stramonium*, *Hyoscyamus niger*, *Atropa Belladonna*, *Mentha piperita*, *Aconitum Napellus*, *Salvia officinalis*, *Hyssopus officinalis* und die *Pyrethrumarten*, welche das Insektenpulver liefern. Die Trocknung wurde in einer Mayfarth'schen Darre[1] vorgenommen, die sich übrigens sehr bewährt hat.

Interessant sind diese Kulturen aber nicht nur durch den Umstand, dafs hier zum ersten Male Versuche auf Rieselfeldern gemacht wurden, sondern ganz besonders deshalb, weil dieselben unter einer sehr genauen Kontrolle stehen, nicht nur bez. ihrer Ertragsfähigkeit, sondern auch in Bezug auf den arzneilichen Wert der erzielten Produkte. Dieselben stehen nämlich unter der Kontrolle einer unter Vorsitz eines Stadtrates zusammentretenden Kommission, in der zwei Gärtner, ein Landwirt, ein Vertreter einer Grofsdrogenfirma, ein Botaniker und ein Pharmakognost sitzen, und es wird bei jeder angebauten Pflanze kontrolliert:

1. die botanische Artbestimmung,
2. die Anbaufähigkeit,
3. die Behandlung der Pflanze,
4. der Ertrag,
5. die Behandlung des geernteten Produktes,
6. die Verkäuflichkeit des Produktes und bei den narkotischen
7. der Alkaloidgehalt.

[1] Ph. Mayfarth & Co. in Berlin N, Chausseestr. 2 E.

Die Alkaloidbestimmungen der letzten Ernte sind noch nicht abgeschlossen, über den Ertrag und die Rentabilität giebt folgende Tabelle[1] Auskunft.

(Tabelle siehe Seite 678 und 679.)

Der Bericht von 1890 spricht sich dahin aus, dafs man „mit den diesjährigen Resultaten bei den offizinellen Gewächsen aufserordentlich zufrieden" sein könne und dafs dieselben „die Erwartungen weit übertroffen haben".

Der Erfolg ist das Resultat der zahlreichen zusammenwirkenden Faktoren, die von den Mitgliedern der Kommission geltend gemacht wurden. Der Landwirt begutachtete Boden und Berieselung, der Botaniker die angepflanzte Art, der Gärtner die Art der Anpflanzung und den Ertrag, der Pharmakognost die Zeit des Einsammelns und die Art des Trocknens und der Drogist die Verkäuflichkeit der fertigen Ware. Die in dem einen Jahre gemachten Erfahrungen wurden zu positiven Vorschlägen für das folgende Jahr verarbeitet, und so war es denn möglich, bei Beginn jeder neuen Kultur alle in Betracht kommenden Faktoren zu übersehen. Das ist von entscheidendem Werte für den Erfolg, und damit komme ich zur Beantwortung der zweiten Frage: Welche Aussichten bieten sich der Arzneipflanzenkultur in der Zukunft, insbesondere ist eine weitere Ausdehnung der Kulturen zu empfehlen, und unter welchen Voraussetzungen ist die Kultur von Arzneigewächsen lohnend?

Von fast allen Orten, die Arzneipflanzen z. Z. bauen, ist mir der Bescheid geworden, dafs die Kultur zurückgegangen sei, in Cölleda z. B. wird weniger Angelica und Absynth, in Nürnberg-Schweinfurt werden weniger Malven, in Aken von letzteren gar nichts mehr gebaut. Nur an wenigen Orten (wie z. B. Jena) ist die Kultur im Wachsen begriffen. Im übrigen habe ich den Eindruck gewonnen, dafs eine genaue Statistik, ganz abgesehen von der Zersplitterung der Kultur, auch schon deshalb unmöglich ist, weil der Anbau fast von Jahr zu Jahr Veränderungen unterworfen ist. Man

[1] Dieselbe ist den (regelmäfsig alljährlich in der Gartenflora) erscheinenden Berichten der leitenden Gärtner entnommen. (Gartenflora 1890, Heft 3.) Der Kommission gehörten 1889/90 an: die Stadträte Marggraff und Spielberg, die Gärtner Jörns und Klar, als Vertreter von Brückner, Lampe & Co. Herr Seifert, Professor Wittmack und der Referent.

Namen der angebauten Pflanzen	Größe der Fläche in Ar	Einnahme			Aus-		
		an Blättern kg	Preis pro Kilogramm ℳ	Betrag ℳ	Generalkosten ℳ	Berieselungskosten ℳ	Ankauf des Samens ℳ
Datura Stramonium .	9,90	600	0,40	240,20	10,10	3,56	6,00
Hyoscyamus niger . .	24,50	Bl. 163,75 inkl. 338 Samen	0,80—1,00 0,76	417,88	24,91	8,82	1,20
Atropa Belladonna . .	2,24	35,5	0,80	28,70	2,28	0,81	3,20
Mentha piperita . . .	2,92	49,5	1,30—1,60	60,10	2,98	1,05	—
Estragon	2,36	66,75	0,90	60,08	2,41	0,85	—
Aconitum	5,36	4,0	0,60	2,40	5,47	1,93	6,50
Salvia officinalis . . .	0,30	12,5	0,30—0,50	4,18	0,31	0,11	—

richtet sich ganz nach dem Bedarf. So läfst z. B. die Firma Rüdiger & Schrader in Magdeburg *Anacyclus officinarum*, nur soweit Nachfrage vorhanden, bauen, und in Cölleda wurde, als ich dort war, gerade der Anbau der jahrelang vernachlässigten *Mentha crispa* in grofsem Stile betrieben.

Dafs im grofsen und ganzen die Arzneipflanzenkultur zurückgegangen ist, ist ja nicht zu verwundern, herrscht doch in der modernen Heilkunde eine grofe Abneigung gegen pflanzliche Heilmittel, insonderheit aber gegen die Drogen der Heimat, die in einem ganz eigenartigen Gegensatze zu der Freude an neuen Drogen fremder Länder steht. — Man vermutet eben in jeder Pflanze aus dem fernen Westen oder Osten ganz besondere Heilkräfte — das El-Dorado ist durchaus noch unvergessen! Daher müssen wir uns denn ernstlich fragen, ob unter solchen Umständen zur Kultur von Arzneipflanzen zu raten ist. Ich meinesteils halte die Ausdehnung, die die Arzneipflanzenkultur jetzt in Deutschland genommen hat, für keine ausreichende Gewähr dafür, dafs eine weitere Ausdehnung nützlich ist. Ich glaube, dafs zu einer Erweiterung der Kulturen weder vom privaten noch vom volkswirtschaftlichen Standpunkte geraten werden kann.

gaben				Pro Ar			Bemerkungen
Bodenbearbeitung	Pflücken der Blätter	Trocknen der Blätter	in Summa	Einnahme	Ausgabe	mithin Reinertrag	
ℳ	ℳ	ℳ	ℳ	ℳ	ℳ	ℳ	
7,82	94,17	28,30	149,95	24,30	15,39	8,91	Normal gewachsen.
19,46	54,35	8,53	117,27	17,06	4,80	12,26	Die Blätterernte des einen Stückes ist durch zu starkes Berieseln verloren gegangen.
1,77	9,60	4,00	21,66	12,86	9,67	3,19	Mufs früh ausgesäet werden, womöglich schon im Februar.
2,31	14,25	4,90	25,49	20,24	8,72	11,52	
1,86	11,25	2,60	18,97	25,41	8,03	17,38	Durch zu kurzes Schneiden grofser Verlust am zweiten Schnitt.
4,23	1,05	—	18,50	—	—	—	Neu angepflanzt, bringt erst im 2. Jahre Ertrag.
0,24	1,18	0,65	2,49	13,93	8,30	5,60	Sehr ausgewintert.

Die erfolgreiche Kultur hängt von so verschiedenen Umständen ab, dafs nur in seltenen Fällen alle Faktoren zusammentreffen werden, sie ist abhängig von einem bestimmten Boden, einem bestimmten Fruchtwechsel, einem geeigneten Saatmaterial, richtiger Aussaat, richtiger Düngung, rechtzeitigem Schnitt und korrekter Trocknung. Ja noch mehr, der Gewinn richtet sich auch nach der jeweiligen Handelskonjunktur, nach der Nachfrage, und zwar nach dieser in aller erster Linie. Der betreffende Kultivateur mufs also Gärtner, und zwar ein einsichtiger, erfahrener Gärtner, ein tüchtiger und mit der Sache vertrauter Apotheker und ein in die Handelsbewegungen eingeweihter Drogist — alles in einer Person — sein, wenn er sicheren Erfolg haben will, oder mufs doch, wenn er nur das eine ist, Ratgeber der beiden anderen Kategorieen besitzen.

Hierzu kommt nun noch bei den narkotischen Kräutern eine sehr zeitraubende Kontrolle ihres Alkaloidgehaltes, deren sich der Produzent nicht entziehen darf, auch wenn die Pharmakopöen keinen bestimmten Alkaloidgehalt fordern. Denn wenn mich auch die seitherigen Erfahrungen gelehrt haben, dafs die narkotischen Kräuter wenig oder gar nicht unter der Kultur leiden, so ist es doch nicht ausgeschlossen, dafs sie unter

bestimmten anderen Kulturbedingungen nicht doch in ihrem Gehalte an Alkaloiden alteriert werden. Man mufs also alljährlich den Gehalt kontrollieren.

Aber nicht nur vom privaten, auch vom volkswirtschaftlichen Standpunkte ist eine weitere Ausdehnung der Kulturen zu widerraten. Die sachgemäfse Kultur, Einsammlung und Behandlung der Drogen verlangt nicht nur ein hohes Mafs eigenartiger Kenntnisse, sie ist auch kostspielig. Keine Feldfrucht verlangt so viel Arbeit wie die Arzneipflanzen. Schon das Aussäen und Pflanzen, ja schon die Auswahl des Samens ist schwierig und zeitraubend, viel zeitraubender aber noch die Bearbeitung und das Einsammeln, vom Trocknen ganz zu schweigen. Und das sind alles Arbeiten, die, abgesehen vom Trocknen, nie und nimmer von Maschinen verrichtet werden können, die immer Handarbeit, also Menschenkraft, verlangen werden. Die Handarbeit wird aber von Tag zu Tag teurer. Dazu kommt, dafs bei dem — gegenüber den Feldfrüchten — doch immerhin geringen Bedarf gröfsere Flächen nur ausnahmsweise mit Arzneipflanzen bestellt werden können, also von einem auch selbst nur teilweisen Ersatz der in Deutschland jetzt nur noch wenig rentablen Feldfruchtbestellung durch Arzneipflanzenkultur nicht die Rede sein kann. Einen wesentlichen volkswirtschaftlichen Faktor werden die Arzneipflanzenkulturen niemals bilden.

Die Arzneipflanzenkultur wird immer eine verhältnismäfsig im kleinen betriebene Spezialität bleiben, nur an gewisse Gegenden geknüpft, nur unter besonderen Bedingungen gedeihend. Zu einer Verallgemeinerung, ja auch nur Erweiterung kann ich also keinesfalls raten. Es würde wie mit den Pfefferminzkulturen in Japan gehen: sie würden elendiglich Bankerott machen.

Sollten einmal die jetzt blühenden Orte der Arzneipflanzenkultur in Sachsen, Thüringen und Bayern durch die mit billigeren Arbeitskräften produzierende ausländische Konkurrenz bedroht werden, was da und dort schon jetzt (durch Ungarn, Böhmen und Rufsland) der Fall ist, so wird es Sache der grofsen Drogenfirmen sein, die dabei zunächst interessiert sind und allein eine genaue Übersicht über den wirklichen Bedarf, über die Nachfrage haben, auf Erhaltung und Hebung der heimischen Arzneipflanzenkultur durch sachgemäfsen, den Kultivateuren erteilten, Rat hinzuwirken — wie dies ja auch jetzt schon da und dort geschieht —, um dem Lande die Summen zu erhalten, die sonst ins Ausland flieſsen. An ihnen ist

es aber auch schon jetzt, überall dort, wo sie sehen, dafs die heimische Produktion nachläfst, ohne dafs der Bedarf gesunken ist, die Kultivateure aufzumuntern und zur Kultur anzuregen. Der Apotheker kann in der Sache wenig oder nichts thun.

Wo aber auch Arzneipflanzenkulturen betrieben oder noch errichtet werden, da sollte die oftmals in altem Schlendrian betriebene Anbau- und Gewinnungsweise einer auf den modernen Anschauungen der Landwirtschaft und Pharmakognosie basierten sachgemäfsen Kultur und Bearbeitung Platz machen. Wenn das zu erreichen ist, dann wird die jetzt wenig lohnende Arzneipflanzenkultur bessere Erträge liefern und höheren Lohn für die viele aufgewendete Mühe. Und wenn sie auch nicht imstande ist, der kranken deutschen Landwirtschaft auf die Beine zu helfen, so wird sie doch in einigen Gegenden wenigstens einen Faktor bilden, der nicht ganz vernachlässigt werden darf, besonders wenn man sie in Mischwirtschaft betreibt, also wie in Cölleda einen Fruchtwechsel zwischen Arzneipflanzen und Feldfrüchten einführt.

Die wichtigsten Kulturorte.[1]

Es werden in Deutschland kultiviert:

Lilium candidum L. . .	Blüten	Jenalöbnitz.
Acorus Calamus L. . .	Rhizom	Danzig, Neustäderwald und Praust bei Danzig, Stettin, Liebenwerda (Thüringen).
Cannabis sativa L. . . .	Frucht	Schwarzwald, Württemberg, Baden, im Donau- und Illergebiet.
Saponaria officinalis L.	Wurzel	Jenalöbnitz, Heldrungen.
Adonis vernalis L. . . .	Kraut u. Blüte	Jenalöbnitz, Greufsen i. Thür.
Nigella sativa L. . . .	Samen	bei Erfurt, Söflingen b. Ulm.
Aconitum Napellus L. .	Kraut und Knollen	Mittenwald a. Isar (Ober-Bayern), Jenalöbnitz, Ebingen (Württemberg), Blankenburg b. Berlin.
Paeonia officinalis L. .	Blüten (Korolle) u. Sam.	Jenalöbnitz (bes. auf dem Mönchsberg).
Papaver somniferum L.	Samen (und Frucht)	Angermünde, Magdeburg, Gotha.
Papaver Rhoeas L. . . .	Blüten (Korolle)	Jenalöbnitz, Schweinfurt, Nürnberg.
Cheiranthus Cheiri L. .	Blüten	Jenalöbnitz.
Sinapis alba L.	Samen	Aken a. Elbe, Klosterzimmern (östl. Ries).
Brassica nigra Koch . .	Samen	Elsafs.
Cochlearia officinalis L.	Kraut	Jenalöbnitz, Eisfeld b. Hildburghausen, Saarunion.

[1]) Für jeden Zusatz und jede Berichtigung bin ich dankbar.
Prof. Dr. A. Tschirch in Bern.

Malvaceen	—	Umgegend von Nürnberg (Grofsreuth, Kleinreuth, Lohe, Almoshof, Kraftshof, Thon, Buch, Wetzendorf, Rohnhof, Poppenreuth, Sack, einiges auch in Ziegelstein, Maiach, Erlenstegen, Leih, Bislohe, Schnepfenreuth), Umgegend von Schweinfurt (Sennfeld, Gochsheim, Schwebheim, Räthlein, Prichsenstädt), Jenalöbnitz, ferner Grofs- und Klein-Langheim, Gerolzhofen, Castell, Rüdenhausen (Bez.-Amt Kitzingen), Schlauraf. Eingegangen sind die Kulturen in Aken, Ringleben, Hafsleben und Klosterzimmern (östl. Ries).
Malva vulgaris Fries *Malva silvestris L.* . .	Kraut	Dorndorf i. Thüringen.
Althaea officinalis L. .	Wurzel und Blätter	bei Nürnberg, Schweinfurt (Gochsheim, Sennfeld, Schwebheim), Jenalöbnitz, Söflingen bei Ulm.
Althaea rosea Cavanilles	Blüten	bei Nürnberg, Jena und Jenalöbnitz, Schweinfurt (Prichsenstädt), Cölleda, Schlauraf, Heldrungen (Hemleben, Gorsleben), Donndorf, Ebingen, Gotha, Bamberg, Blaubeuren, Hegnach (Württemberg) und in vielen Apothekengärten.
Ruta graveolens L. . . .	Kraut	Aken a. Elbe, Gernrode a. Harz, Jenalöbnitz, Ringleben, Hafsleben, Nürnberg, Söflingen b. Ulm und in Gärten.
Rhus toxicodendr. Mich.	Blätter	Jenalöbnitz.
Pimpinella Anisum L. .	Frucht	bei Weifsenfels, Halle und Erfurt, ferner in Franken und Württemberg.
Carum Carvi L.	Frucht	Erfurt, bei Weifsenfels, Halle, Merseburg, Cölleda, Bitburg, Ostseeprovinzen, Hegnach (Württemberg), Söflingen b. Ulm.
Archangelica officinalis Hoffmann	Wurzel	Cölleda, Frohndorf, Neuhausen, Orlishausen, Stödten, Ober-Heldrungen, Schneeberg (Bockau, Lauter, Zschorlau, Sachsenfeld), Schweinfurt (Gochsheim, Schwebheim).
Levisticum officinale Koch	Wurzel	Cölleda (Frohndorf, Orlishausen, Stödten, Neuhausen).
Foeniculum capillaceum Gilibert	Frucht	Weifsenfels, Leipzig, Halle, Erfurt, Markranstädt-Lützen (b. Merseburg), Cölleda, Aken, Blankenburg b. Berlin, Söflingen b. Ulm, ferner in Franken und Württemberg.

Anethum graveolens L.	Frucht	Magdeburg, Quedlinburg, Kahla (Thüringen), Jena.
Petroselinum sativum Hoffm.	Kraut und Wurzel Samen	Jenalöbnitz, bei Nürnberg, u. in vielen Apothekengärten. Quedlinburg, Jenalöbnitz.
Meum athamanticum Jacq.	Rhizom	Schneeberg (Bockau, Lauter, Zschorlau, Sachsenfeld).
Coriandrum sativum L.	Frucht	bei Erfurt, Walschleben, Elxleben, Gr. Dachwig, Grofsrudestedt, Udestedt, Söflingen b. Ulm.
Conium maculatum L. .	Kraut	Aken, Eisfeld b. Hildburghausen.
Punica Granatum L. . .	Blüten	Leipzig u. and.
Rosa gallica L.	Blüten (Korolle)	Vierlanden (b. Hamburg), Jenalöbnitz.
Rosa centifolia L. . . .	Blüten (Korolle)	Jena, Jenalöbnitz, Greufsen i. Thür.-Gotha.
Rosa damascena Miller (bulgar. Rose)	Blüten (Korolle)	Miltitz bis Markranstädt (Sachsen)
Trigonella Faenum graecum L.	Samen	bei Erfurt, Grofsengottern, Mühlhausen i. Thür., Cölleda, Söflingen b. Ulm.
Melilotus officinal. Desr. u. *M. altissimus Thull.*	Kraut	Jenalöbnitz, Schweinfurt.
Glycyrrhiza glabra L. .	Wurzel	Schweinfurt (Schwebheim).
Menyanthes trifoliata L.	Blätter	Cremmen (Brandenburg), Zehdenick, Leichholz b. Frankfurt a. O., Alt-Ruppin, Ebnath (Bayern), Nürnberg.
Borago officinalis L. . .	Blüten und Kraut	Jenalöbnitz (Löberschütz, Beutnitz, Golmsdorf, Frauenprieſsnitz).
Cynoglossum officinal. L.	Kraut	Jenalöbnitz.
Hyoscyamus niger L. .	Blätter und Samen	Blankenburg b. Berlin, Gernrode, Schweinfurt (Schwebheim), Jena, löbnitz, Hegnach (Württemberg). Aken, Eisfeld b. Hildburghausen, Oberhausen und in einigen Apothekengärten.
Atropa Belladonna L. .	Blätter	Blankenburg b. Berlin, Blankenburg a. Harz, im Rhein- und Ruhrgebiet und in einigen Apothekengärten.
Datura Stramonium L.	Blätter, Samen	Blankenburg b. Berlin, Aken, Gernrode.
Verbascum Thapsus L. „ *thapsiforme Schrad.* „ *phlomoid. L.*	Blüten (Korolle)	Neudorf (Bruchsal), Schweinfurt (Schwebheim, Räthlein), Aken, Ballenstedt a. Harz, Blaubeuren, Schwarzenfeld (Nabburg), Sonderburg (Alsen) und in vielen Apothekengärten.
Veronica officinalis L.	Kraut	Leichholz b. Frankfurt a. O., Kemnath (Baiern), Jenalöbnitz.

Mentha piperita L. . . .	Kraut	Cölleda, Aken a. Elbe, Neudorf (Bruchsal), Ringleben (Thüringen), Gebesee a. Gera, Heldrungen, Jenalöbnitz, Schweinfurt (Gochsheim), Blankenburg b. Berlin, Saarunion, Söflingen bei Ulm, Nürnberg, Hegnach (Württemberg), Sonderburg (Alsen), Gnadenfrei (Schlesien), Wallmerod und in vielen Apothekengärten.
Mentha crispa L.	Kraut	Aken a. Elbe, Cölleda, Ringleben, Gebesee, Jenalöbnitz, bei Nürnberg, Söflingen b. Ulm, Hegnach, Blankenburg b. Berlin, Neudorf (Bruchsal).
Pulegium vulgare Mill.	Kraut	Jenalöbnitz.
Salvia officinalis L. . .	Blätter	Gernrode, Jenalöbnitz, Aken, Greufsen bei Leipzig, Blankenburg b. Berlin, Heldrungen, Cölleda, Saarunion (Els.), Söflingen b. Ulm, Zanow, Hegnach (Württemb.) und in vielen Apothekengärten.
Salvia Sclarea L. . . .	Blüten und Kraut	Jenalöbnitz.
Rosmarinus officinal. L.	Kraut	Söflingen b. Ulm.
Glechoma hederacea L.	Kraut	Nürnberg, Jenalöbnitz.
Melissa officinalis L. .	Blätter	Aken a. Elbe, Heiligenstadt (Thür.), Gotha, Jenalöbnitz, Saarunion (Els.), Heldrungen (Hemleben, Gorsleben), Cölleda, Ringleben, Hafsleben, Wernigerode, Sonderburg (Alsen), Söflingen b. Ulm, Hegnach (Württemb.), ferner in Baden und im Schwarzwald und in zahlreichen Apothekengärten.
Hyssopus officinalis L.	Kraut	Aken, Quedlinburg, Nürnberg, Jenalöbnitz, Blankenburg b. Berlin, Söflingen b. Ulm.
Thymus vulgaris L. . .	Kraut	Quedlinburg, Greufsen, Schweinfurt, Jenalöbnitz, Zanow und einigen Apothekengärten.
Lavendula vera DC. . .	Blüten	Blankenburg b. Berlin, Söflingen b. Ulm u. and.
Lamium album L.	Blüten (Korolle)	Elbing, Memel, Jenalöbnitz.
Origanum Majorana L.	Kraut	Döbris i. Thüringen, Heldrungen, Wuschlaub b. Leipzig, Schweinfurt, Blankenburg b. Berlin, Zanow und in der sächsischen Lausitz, sowie in zahlreichen Apothekengärten.
Ocimum Basilicum L. .	Kraut	Jenalöbnitz, Quedlinburg, ferner in Württemberg, Baden und dem Schwarzwald.
Satureja hortensis L. . .	Kraut	Jenalöbnitz, Gernrode.
Teucrium Scordium L.	Kraut	Praust b. Danzig, Greufsen.

Bryonia vulgaris L. u. *B. dioica Jacqu.*	Wurzel	Jenalöbnitz.
Asperula odorata L. . .	Kraut	Rodigast i. Thür.
Sambucus nigra L. . . .	Blütenstand	Franken und allenthalben.
Valeriana officinalis L.	Wurzel	Gebesee, Cölleda, Neuhausen, Frohndorf, Orlishausen, Stödten, Büchel, Schneeberg (Bockau, Lauter, Zschorlau, Sachsenfeld) Ringleben, Aschersleben, Pansfelde (Harz), Ballenstedt, Jenalöbnitz, Schweinfurt (Schwebheim).
Artemisia Absynthium L.	Kraut	Aken a. Elbe, Steinkirchen (Spreewald), Cölleda, Heldrungen (Hemleben, Gorsleben), Leichholz (Neumark), Gernrode (Harz), Salzwedel (Thüringen), Krausnick (Brandenb.), Neudorf (Bruchsal), Jenalöbnitz, ferner in Württemberg, Baden und im Schwarzwald.
Artemisia Abrotanum L.	Kraut	Jenalöbnitz, Jena, Söflingen b. Ulm.
Artemisia Dracunculus L.	Kraut	bei Erfurt, Blankenburg bei Berlin, Ringleben, Hafsleben, Jenalöbnitz.
Pyrethrum cinerariaefolium Trev.	Blütenstand	Blankenburg b. Berlin.
„ *carneum Bieb.*		
„ *roseum Bieb.*		
Anacyclus officinarum Hayne	Wurzel	Magdeburg, Gernrode a. Harz.
Calendula officinalis L.	Blüten	Erlangen, bei Nürnberg, Jenalöbnitz, Bamberg, Gotha, Ebingen, Donndorf.
Spilanthes oleracea Jacq.	Kraut	Jenalöbnitz.
Anthemis nobilis L. . .	Blütenstand	zwischen Leipzig und Altenburg (Borna, Kieritsch-Leuka).
Silybum marian. Gärtn.	Samen	Jenalöbnitz, Jena, Dorndorf.
Lappa major Gärtn. u. and. Lappaarten	Wurzel	Jenalöbnitz.
Lactuca virosa L. . . .	Kraut u. Lactucarium	Jenalöbnitz, Zell (Mosel).
Tanacetum vulgare L. .	Blütenstand	Neudorf (Bruchsal).
Inula Helenium L. . . .	Wurzel	Cölleda (Frohndorf, Orlishausen, Stödten), Grofs-Neuhausen (Weimar), Schweinfurt (Schwebheim), Nürnberg, Heldrungen, Jenalöbnitz, Söflingen b. Ulm.
Scorzonera hispanica L.	Wurzel	Nürnberg, Jenalöbnitz.
Cnicus benedictus Gärtn.	Kraut	Gernrode a. Harz, Jenalöbnitz, Erfurt, Heldrungen, bei Nürnberg, Eisfeld b. Hildburghausen, Aken a. Elbe, Söflingen b. Ulm, Cölleda, Ringleben, Hafsleben und in einigen Apothekengärten.

Die Bezirke Deutschlands und die wichtigsten von ihnen gelieferten Arzneipflanzen.

Ostpreufsen.

Flores Chamomillae, Herba Millefolii, Radix Artemisiae, R. Calami, R. Consolidae, R. Cynoglossi, R. Taraxaci.

Schlesien.

Baccae Juniperi, Cortex Frangulae, Flores Chamomillae, Herba Equiseti, Lichen islandicus.

Sächsische Lausitz.

Cortex Frangulae, Herba Majoranae, Rhiz. Calami.

Erzgebirge.

Radix Angelicae.

Hessen.

Herba Pulmonariae arbor., H. Salviae sclareae.

Franken.

Baccae Myrtillorum, Boletus cervinus, Flores Acaciae, Fl. Arnicae, Fl. Chamomillae, Fl. Rhoeados, Fl. Sambuci, Herba Absynthii, H. Althaeae, H. Arnicae, H. Centaurii, H. Polygalae, H. Rorellae, H. Violae tricoloris, Radix Althaeae, R. Arnicae, R. Bryoniae, R. Ononidis, R. Valerianae, Semen Colchici, S. Phellandrii.

Ober-Pfalz.

Baccae Myrtillorum, Flores Arnicae, Herba Arnicae, H. Farfarae, H. Rorellae, H. Trifolii fibrini, Lichen islandicus, Radix Arnicae, Rhiz. Calami. R. Tormentillae.

Thüringen.

Boletus cervinus, Cortex Nucum Jugland., C. Quercus, Flores Arnicae, Fl. Boraginis, Fl. Tiliae, Folia Juglandis, Herba Absynthii, H. Arnicae, H. Belladonnae, H. Centaurii, H. Cochleariae, H. Digitalis, H. Farfarae, H. Hyssopi, H. Melissae, H. Menthae piperitae, H. Petroselini, H. Pulsatillae, H. Salviae Germ., H. Salviae sclareae, H. Taraxaci, H. Thymi, Radix Angelicae, R. Bardanae, R. Helenii, R. Levistici, R. Ononidis, R. Pimpinellae, R. Taraxaci, R. Valerianae, Semen Anethi, S. Cardui Mariae, S. Coriandri.

Schwarzwald, Württemberg und Baden.

Boletus chirurgorum, Herba Absynthii, H. Basilici, H. Belladonnae, H. Cannabis sativae, H. Melissae, H. Pulsatillae.

Harz.

Semen Petroselini.

Rheinpreufsen.

Herba Galeopsidis, H. Salviae sclareae, Radix Polypodii.

Provinz Sachsen.

Capita Papaveris, Herba Cardui benedicti, H. Majoranae, H. Menthae crispae, H. Menthae piperitae, Radix Calami, R. Pyrethri Germ., R. Saponariae rubr., R. Valerianae, Semen Erucae, S. Foeniculi, S. Nigellae, S. Papaveris.

Über das Terpen der Massoyrinde.

Von R. Woy.

(Eingegangen den 2. XI. 1890.)

Wallach beanstandet in Liebig's Annalen Bd. 258 S. 340 in scharfer Weise den Teil meiner Arbeit über das Massoyrindenöl (Archiv der Pharmacie 228 S. 22), welcher sich auf das von mir als Massoyen charakterisierte Terpen $C_{10}H_{16}$ bezieht, indem er bestreitet, dafs dasselbe als ein neues, bisher noch nicht beschriebenes Terpen zu betrachten sei.

Vorerst weist Wallach experimentell nach, dafs ich das in dem Öl enthaltene Pinen übersehen habe. Nach seiner eigenen Angabe enthält das Rohöl „überhaupt nur einen sehr geringen Terpengehalt", und in diesem ist Pinen nur in kleiner Menge vorhanden. Das Übersehen dieses gewifs also minimalen Bestandteils ist aus dem Umstande erklärlich, dafs ich die Fraktionierung des Rohöls bei 10 mm Druck ausgeführt habe, wobei die kleine Menge Pinen zum gröfsten Teil abgedunstet sein mag, während Wallach das Terpen mit Wasserdämpfen übertrieb, ich sodann den bis 80° übergegangenen Teil unter gewöhnlichem Druck fraktionierte, wobei die Hauptmenge zwischen 172° und 173° überging, von der ich nun wiederum den genau bei 172° übergehenden Teil herausdestillierte und diesen meiner Untersuchung zu Grunde legte.

Da Pinen aber bei 160° siedet, so ist der von mir untersuchte, bei genau 172° siedende Anteil entschieden frei von Pinen, die Folgerungen Wallach's, dafs ich bei Darstellung des Nitrosochlorids das Pinen nicht erkannt habe, sind demnach nicht berechtigt. Wie aber Wallach „schon somit" d. h. mit dem Nachweis des Pinens konstatiert haben will, dafs das neue Terpen ein Gemenge sei, bleibt unverständlich, da er jetzt erst an die Untersuchung der überhaupt in Frage kommenden Fraktion 170—175° herantritt.

Auf den Vorwurf „einer oberflächlichen Untersuchung, sowie die Hülfsmittel, welche für die Erkennung und Charakterisierung der Terpene jetzt zu Gebote stehen, in völlig unzulänglicher Weise benutzt zu haben", mufs ich bemerken, dafs meine Arbeit über das Massoyrindenöl bereits abgeschlossen und als Dissertation eingereicht war, ehe die gerade in diesem Falle in Betracht kommenden Abhandlungen von Wallach (No. 10 bis 12) erschienen waren, ihr für die Charakterisierung der Terpene so wertvoller Inhalt daher hierbei noch nicht benutzt werden konnte.

Aus Wallach's Ausführungen mufs jeder, der meine Arbeit nicht gelesen hat, entnehmen, ich hätte nie an die Möglichkeit gedacht, dafs das Terpen der Massoyrinde eventuell Limonen sein könne, vielleicht noch mit einem anderen Terpen gemengt. Ein besonderer Abschnitt behandelt jedoch ausschliefslich diese Möglichkeit. Die daselbst aufgestellte Frage: „Ist Massoyen — wie ich das Terpen der Massoyrinde kurz nannte — und Limonen identisch oder nicht?“ habe ich in letzterem Sinne entschieden, und zwar veranlafst:

1. Durch das durchaus verschiedene Verhalten von Massoyen und Limonen bei Erhitzung im zugeschmolzenen Glasrohr. Das optisch aktive Limonen invertiert sich leicht und vollständig zu dem optisch inaktiven Dipenten und verliert seine optische Aktivität, schon auf 200° erhitzt, völlig. Massoyen invertiert sich, selbst durch 6stündiges Erhitzen auf 260 bis 280°, nur zum geringen Teil zu Dipenten und bleibt in seinem Hauptteil optisch stark rechts drehend und unverändert.

Dieses durchaus verschiedene Verhalten hat Wallach in seinem Artikel mit keinem Worte besprochen, da er offenbar das optische Verhalten des Terpens zu untersuchen gar nicht für nötig fand.

2. Durch die Verschiedenheit der Siedepunkte. „Bei genügend sorgfältiger Destillation“ will Wallach in der von 170 bis 175° übergehenden Fraktion nur Limonen und Dipenten sehen, trotzdem Limonen von 175 bis 177°, Dipenten sogar von 181 bis 182° siedet. Mein Destillat behielt den Siedepunkt 172° konstant bei, obgleich ich, gerade um mich von der Konstanz des Siedepunktes zu überzeugen, die Destillation zu den verschiedensten Malen wiederholte — gewifs eine auffallende Erscheinung, wenn nur ein Gemisch vorgelegen hätte. Den bei 172° siedenden Teil seinerseits zu isolieren, hat Wallach nicht versucht, er benutzt vielmehr zu allen Versuchen die Gesamtfraktion 170 bis 175°.

3. Durch den Schmelzpunkt des Tetrabromadditionsproduktes $C_{10}H_{16}Br_4$ 93°, während die Analoga des Limonens bei 104, des Dipentens bei 125° schmelzen.

Wallach spricht sich an dieser Stelle gegen die Anwendung einer ätherischen Lösung beim Bromieren aus, aus Gründen, die er mitzuteilen für später in Aussicht stellt. Statt aber, wie ich erwarten durfte, selbst wenn eine bessere Methode vorlag, doch denselben Weg der Bromierung einzuschlagen wie ich, um auf Grund der auf gleiche Weise erhaltenen Verbindung die weiteren Behauptungen aufzustellen,

bromiert Wallach, statt in einer neutralen Lösung, in einer Eisessiglösung und erhält so hauptsächlich ein bei 123° schmelzendes Produkt, das Dipentenbromid. Bei den vielen Bromierungen, welche ich anstellte, erhielt ich ein so hochschmelzendes Bromid niemals. Es ist nun eine bekannte Thatsache, dafs nicht nur anorganische, sondern auch starke organische Säuren invertierend wirken. Ich weifs nicht, ob Wallach sich vorher versichert hat, dafs die starke Essigsäurelösung nicht auch eine invertierende Wirkung hat, speziell auf das Terpen des Massoyrindenöles.

Bis diese Frage entschieden ist, kann der Nachweis des Dipentens im Rohöl nicht für völlig erwiesen gelten.

Die Ausführungen Wallach's lassen hier auch unklar, was denn das Terpen eigentlich hauptsächlich sein soll, Dipenten oder Limonen. Während er S. 341 Abs. 3 das erhaltene Tetrabromid als dasjenige des Dipentens charakterisiert und nur „daneben unreine Präparate von wechselndem Schmelzpunkt" (97°—104°) erhält — welche aber gar nicht weiter gereinigt und untersucht werden —, schreibt er schon im nächsten Abschnitt, dafs das zweite Terpen des Massoyrindenöls — No. 1 nur Pinenlimonen ist „mit Dipenten verunreinigt".

Welche Beweise führt nun aber Wallach an, dafs das Terpen des Massoyrindenöles Limonen ist?

Der Schlufs, dafs meine eigne Angabe, das Terpen gebe mit Halogenwasserstoffsäuren die bekannten Dipentenderivate $C_{10}H_{16} . 2HCl$ etc., für die Anwesenheit von Limonen spreche, ist unzutreffend und nicht im mindesten beweiskräftig. Denn nach Wallach's eigenen Angaben sind die Halogenwasserstoffadditionsprodukte zur Beurteilung der Terpene nicht verwendbar, da mehrere, unzweifelhaft verschiedene Terpene doch dieselben Verbindungen $C_{10}H_{16} . 2HCl$ etc. geben, aus denen aber stets nur Dipenten regeneriert werden kann, so dafs eine molekulare Umlagerung der Bildung vorangegangen sein mufs, jedenfalls eine Invertierung, durch die Säuren hervorgerufen.

Es bleibt nur noch die Bemerkung Wallach's übrig, dafs das aus dem Nitrosochlorid, $C_{10}H_{16} . NOCl$, erhaltene Nitrolamin bei 93° schmilzt. Zur Darstellung desselben ist aber wiederum die Gesamtfraktion 170°—175° verwendet worden — die doch angeblich schon 2 Terpene enthält, deren Trennung auch hier gar nicht versucht worden zu sein scheint. — An einer genügenden Reinheit des so aus dem Gesamtdestillat erhaltenen Produktes, dessen Schmelzpunkt also

allein ausschlaggebend sein würde für die Identifizierung des Terpens als Limonen, darf füglich gezweifelt werden, zumal die analytischen Belege fehlen.

Über die Schmelzpunkte des aus dem Terpen gewonnenen Nitrosochlorids und des Nitrosochloridhydrochlorids, welche ich, statt bei 103 und 113, wie beim Limonen, bei 99 und 107 fand, wird von Wallach nichts gesagt.

Trotzdem also Wallach vor allem nicht einmal die Fraktion 172°, welche ich allein für das neue Terpen ansprach, isoliert hat, seine „Versuche“ so gut wie nichts über die Eigenschaften des bei 172° siedenden Massoyterpens aussagen, noch zur Entscheidung der Frage, ob Massoyen wirklich ein neues Terpen ist oder mit Limonen identisch, durch klare Beweise beitragen, sagt er doch selbst: „Auf Grund der eben mitgeteilten Versuche kann natürlich nicht geschlossen werden, dafs im Massoyrindenöl nicht doch ein neues Terpen vorliegt“, schon dadurch die Unvollständigkeit seiner Beweisführung zugebend, hat sich Wallach doch auf Grund von Versuchen so wenig präziser Art berechtigt geglaubt, mich in einer bei wissenschaftlichen Streitfragen sicher befremdlichen Art anzugreifen.

Eine weitere Untersuchung des Terpens der Massoyrinde hoffe ich in nicht allzulanger Zeit mitteilen zu können.

Mitteilungen aus dem Pharmaceutischen Institute der Universität Strassburg.

Über das Suberin und die Zellen des Korkes.

(Eingegangen den 4. XI. 1890.)

Der Kork, welcher so unendlich viele Axengebilde der Phanerogamen bekleidet, ist in doppelter Hinsicht eine aufserordentlich merkwürdige Erscheinung. Er ist im höchsten Grade bedeutungsvoll für die Pflanzenteile, deren Schutz er übernimmt, wie nicht minder für jene Gewebe, welche bei der Borkenbildung durch den Kork aufser Thätigkeit gesetzt werden. Er greift somit bestimmend in die Lebensthätigkeit der betreffenden Gewebe, wenn nicht der Pflanze selbst, ein und wird zu dieser Rolle befähigt durch die Eigenschaften, welchen der Kork, im

Vergleiche mit anderen Gewebearten, seine Eigentümlichkeit verdankt. Auf das bestimmteste unterscheidet er sich ja, nicht nur durch seinen besonderen anatomischen Aufbau, sondern auch durch physikalische und chemische Eigenart, von allen andern pflanzlichen Geweben. Diese Eigenart ist ja, praktisch gesprochen, so aufserordentlich, dafs zu manchen Zwecken der Kork durch keinen andern Stoff vertreten werden kann. Und bekanntermafsen bietet das gesamte Pflanzenreich in seiner unendlichen Fülle wunderbar genug dieses Material, den technisch brauchbaren Kork, doch nur in einer einzigen Form, dem Produkte der Korkeiche.

Es hat, seit Brugnatelli in Pavia 1787 die Korksäure darstellte, nicht an Versuchen gefehlt, in die chemische Natur des Korkes einzudringen, und nicht minder geschäftig waren auch die Botaniker ihrerseits. In letzterer Hinsicht sind namentlich bemerkenswert die Untersuchungen Höhnel's (1877), und in chemischer Hinsicht sind unerwartete Aufschlüsse Kügler zu verdanken. In dessen Dissertation,[1] welche 1884 im Pharmaceutischen Institute der Universität Strafsburg ausgearbeitet worden ist, wurde gezeigt, dafs der als Korksubstanz, Suberin, bezeichnete Körper in ansehnlicher Menge Fett enthält, welches offenbar an der Eigenart des Korkes wesentlich beteiligt ist. Kügler isolierte aus dem Korke die krystallisierbare Phellonsäure, welche aber in ihren Eigenschaften nicht mit den Fettsäuren übereinstimmt; aus der Reihe der letzteren fand Kügler Stearinsäure im Korke auf.

Diese nicht ohne erhebliche Schwierigkeiten zu Tage geförderten Thatsachen können nur als vorläufige Einblicke in das chemische Wesen des „Suberins" betrachtet werden, und sicherlich sind noch fernere umfangreiche Untersuchungen zur weiteren Aufklärung der interessanten Korkfrage erforderlich.

Einen Schritt weiter ist nun Gilson gegangen in einer Dissertation,[2] welche neuerdings aus dem Pharmaceutischen Institute der Universität Strafsburg hervorgegangen ist.

---

[1] Über das Suberin. Ein Beitrag zur botanischen, pharmacognostischen und chemischen Kenntnis des Korkes von Quercus Suber. 47 Seiten, 6 Holzschnitte. Auszug im Archiv der Pharmacie, Bd. 222 (1884) 217—229; kürzer im Jahresberichte von Beckurts, 1883-1884, S. 106.

[2] Abdruck aus der belgischen Zeitschrift: „La Cellule", Tome VI., Fascicule 1., unter dem Titel: La Suberine et les cellules du Liège, Louvain, Aug. Peeters, 1890. 52 Seiten, grofs 4°. Mit 1 Tafel.

Zunächst durchmustert der Verfasser die Arbeiten seiner Vorgänger, darunter namentlich auch die Anschauungen Höhnel's. Benachbarte Zellen im Korkgewebe haben nach der Ansicht dieses Forschers eine gemeinsame Wand, die Mittellamelle, welche aus stark verholzter Cellulose bestehe. Jede an die Mittellamelle anstofsende Zelle enthält weiterhin eine Suberinlamelle und ferner eine doppelte Cellulosewand; auch die Suberinlamelle, welche besonders das Wesen des Korkes bedingt, soll zum Teil aus Cellulose gebaut sein.

Mit diesen Sätzen nicht einverstanden, erklärt Gilson, gestützt auf die folgenden Ergebnisse seiner Untersuchung, das Suberin als den Teil des Korkgewebes, welcher in neutralen Flüssigkeiten unlöslich ist, auch weder von konzentrierter Schwefelsäure, noch von Kupferoxydammoniak aufgenommen wird, wohl aber durch alkoholisches Ätzkali angegriffen (aufgelöst) wird und mit Salpetersäure Korksäure und andere Säuren von fettartiger Beschaffenheit liefert, welche in Äther und in Alkohol löslich sind.

Die Stoffe, welche hauptsächlich die Farbe des Korkes bedingen, die sogenannten Huminsubstanzen, findet Gilson in einer Auflösung von Natriumcarbonat reichlich löslich, während das Suberin dadurch selbst bei anhaltendem Kochen kaum ein wenig angegriffen wird.

Fein zerteilter, zuvor mit Natriumkarbonat gereinigter Kork giebt schon in $^3/_4$ Stunden sein Suberin vollständig an eine 3proz. alkoholische Kalilösung ab, wobei auch das einstweilen noch nicht genügend erforschte sogenannte Cerin mitgeht. Indem Gilson die Flüssigkeit bei Siedehitze filtrierte, erhielt er bei der Abkühlung einen Niederschlag und eine Flüssigkeit F. Den ersteren kochte er mit Wasser, welches verschiedene, nicht weiter untersuchte Kaliumsalze wegführte und eine Masse zurückliefs, welche aus Weingeist umkrystallisiert, getrocknet und mit Äther gewaschen wurde. Als hauptsächlichster Bestandteil dieser Krystalle stellte sich das Kaliumsalz der von Kügler entdeckten Phellonsäure heraus.

Die Flüssigkeit F., vom Alkohol befreit, mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure versetzt, gab einen halbflüssigen Niederschlag; aus der davon abgegossenen Flüssigkeit wurde Glycerin gewonnen. Den Niederschlag löste Gilson in Äther, wusch die Salzsäure mit Wasser weg, entfernte den Äther, löste den Rückstand in Alkohol und kochte die Auflösung mit gepulvertem Kaliumkarbonat, bis sie alkalisch war, worauf sie mit einer alkoholischen Lösung von Magnesiumchlorid voll-

ständig gefällt wurde. Der Niederschlag bestand aus dem Salze einer Säure, welche von Gilson als Phloionsäure bezeichnet wird. Die davon abgegossene Flüssigkeit wurde mit heifsem Wasser verdünnt, vom Alkohol befreit und mit Salzsäure versetzt. Die hierdurch in Freiheit gesetzte Säure führte Gilson in Äther über, beseitigte die Salzsäure vermittelst Wasser, entfernte den Äther, indem er ihn durch Chloroform ersetzte und nun allmählich leichtflüchtiges Petroleum zugab. Nach längerem Stehen klärte sich die Mischung: die abgehobene gelbliche Schicht hinterliefs, nachdem der Äther und das Chloroform verjagt waren, die halbflüssige Suberinsäure.

Durch das oben angedeutete Verfahren gelingt es leichter, Phellonsäure zu erhalten als nach den ursprünglichen Angaben ihres Entdeckers, so dafs es Gilson möglich wurde, die Kenntnifs dieser für den Kork bezeichnenden Säure zu vervollständigen. Er bestätigte, dafs sie zwischen 95° und 96° schmilzt und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Die Phellonsäure ergab folgende Zahlen der Elementaranalyse:

C	74,33	74,23	74,16
H	12,35	12,41	12,28
O	13,32	13,36	13,56
	100,00	100,00	100,00

Kügler hatte im Mittel gefunden: C 74,42, H 12,01 und daraus die Formel $C_{22}H_{42}O_3$ abgeleitet, wärend Gilson (ohne ganz ausreichende Gründe) der Formel $C_{22}H_{43}O_3$ den Vorzug giebt. Die Rechnung ergiebt für

	$C_{22}H_{42}O_3$:	$C_{22}H_{43}O_3$:
C	74,57	74,37
H	11,86	12,11
O	13,57	13,52

Bis auf weiteres wird eine Erörterung über die wahre Formel der Säure vertagt werden müssen; die ungerade Zahl der H-atome spricht jedenfalls gegen die zweite Formel.

Am besten wird die Phellonsäure aus siedendem Chloroform umkrystallisiert, doch bildet sie immerhin nur mikroskopische Nadeln, höchstens krystallinische Drusen. Erhält man die Säure während 10 Stunden bei 180°, so verliert sie die Löslichkeit in Alkohol und geht in ein Anhydrid über, welches man durch Auskochen mit Alkohol von Phellonsäure befreien kann. Löst man hierauf das Anhydrid in siedendem Chloroform, so scheidet es sich nach dessen Abkühlung un-

krystallinisch aus. Es schmilzt bei 102°. Man erhält das gleiche Anhydrid, wenn man die Phellonsäure mit konzentrierter Salzsäure während eines halben Tages im geschlossenen Rohre auf 105° erhitzt. Die Elementaranalysen haben für das Anhydrid folgende Prozentzahlen ergeben:

	I	II	III	IV	V	VI
C	76,70	76,83	77,11	76,37	76,12	76,14
H	12,28	12,38	12,37	12,27	12,27	12,01

I bis III war durch trockenes Erhitzen, IV bis VI vermittelst Salzsäure erhaltenes Anhydrid. Nimmt man an, dafs es der Gleichung $2C_{22}H_{43}O_3 - OH_2 = C_{44}H_{84}O_5$ entsprechend gebildet werde, so ergiebt sich für dessen Zusammensetzung C 76,30, H 12,14, O 11,56. Kügler's Formel der Phellonsäure, $C_{22}H_{42}O_3$, würde zu dem Anhydrid $C_{44}H_{82}O_5$ führen können, welches verlangt: C 76,53, H 11,88, O 11,59. Möglich dafs auch noch andere entstehen, wie z. B. $C_{22}H_{41}O_2$ ($C_{44}H_{82}O_4$), wenn man von Gilson's Formel ausgehen wollte.

Wird die Erhitzung des Phellonsäureanhydrids bis 180° getrieben, so erhält man nach ungefähr 32 Stunden einen in siedendem Chloroform kaum mehr löslichen Körper, welcher darin nur noch gallertartig aufquillt; er schmilzt nicht eigentlich, wird aber doch bei 105° fadenziehend. Die Elementaranalyse ergab in Prozenten: C 77,27, H 12,40, O 10,33; es bleibt unentschieden, ob hier ein Gemenge von Anhydriden vorlag.

Aufser den von Kügler beschriebenen Salzen der Phellonsäure hat Gilson das Kaliumsalz dargestellt, indem er die Säure in siedendem Weingeist auflöste und einen Überschufs von Kaliumhydroxyd zusetzte. Wenn die Flüssigkeit in einem geschlossenen Gefäfse langsam erkaltet, so bildet sich ein krystallinischer Absatz des Phellonates. Vermittelst Schwefelsäure zerstört lieferte es 9,71 Proz. Kalium; die Formel $C_{22}H_{42}O_3K$ würde 9,89 erheischen. In Wasser ist dieses Salz selbst in der Wärme unlöslich, in der Kälte quillt es auf; kocht man es mit dem Wasser, so wird es zu einer kleisterartigen Masse. Ebenso verhält sich das Kaliumphellonat zu Alkohol, es genügt aber, der wässerigen oder alkoholischen Masse ein wenig Kali oder irgend ein Kaliumsalz oder Natriumsalz zuzusetzen, um die Abscheidung des Phellonates in körniger oder krystallinischer Form herbeizuführen. Fig. 6 bis 11 (der Dissertation) zeigen dieses Salz in Gestalten, welche bald an Wetzsteine, bald an Federfahnen erinnern, oder auch in kugeligen Drusen,

sogenannten Sphärokrystallen. Letztere verhalten sich im polarisierten Lichte dem Amylum ähnlich.

Die oben, S. 693 erwähnte Phloionsäure ist in kaltem Wasser unlöslich, bildet aber Krystallnadeln, wenn man sie in siedendem Wasser löst und die Flüssigkeit langsamer Abkühlung überläfst. Die Säure wird reichlich aufgenommen von Alkohol, nur spärlich von Äther oder Chloroform. Schmelzpunkt 62 bis 63°. Die Elementaranalysen ergaben bei der Untersuchung verschiedener Proben der Säure 61 bis 63 Proz. Kohlenstoff; über Schwefelsäure in der Kälte rasch getrocknete Phloionsäure lieferte C 61,06 bis 62,97 und H 9,77 bis 9,88 Proz. Gilson ist geneigt, der unveränderten Säure die Formel A zuzuschreiben; 2 Moleküle derselben, weniger $2OH_2$, würden zu der Formel B führen, und in der That wurde für die während einiger Wochen über Schwefelsäure gestandene Phloionsäure die Zusammensetzung C gefunden. Eine Probe der bei 110° getrockneten Säure entsprach den unter D aufgeführten Zahlen.

	A $C_{22}H_{44}O_8$	B. $C_{22}H_{40}O_7$	C.	D.
C	60,83	63,46	63,37	63,29
H	9,68	9,62	9,92	9,90
O	29,49	26,92	26,71	26,81

Das Phloionat des Kaliums ist sehr reichlich in Wasser, wenig in Alkohol löslich, das Baryumsalz gab 24,16 Proz. Baryum; die Formel $(C_{11}H_{20}O_4)_2$ Ba verlangt 24,07. Phloionsaures Silber erleidet am Lichte rasche Zersetzung, während sich das Phellonsäuresalz nur langsam färbt. Phloionsaures Magnesium bildet einen krystallinischen Niederschlag, wenn man ein in Alkohol gelöstes Magnesiumsalz mit Phloionsäurelösung mischt.

Die Suberinsäure (S. 693) bildet in gelinder Wärme eine mit Alkohol, Äther, Chloroform, nicht mit Petroleumäther mischbare Flüssigkeit. Ihre Alkalisalze sind in Wasser und in Alkohol löslich; in der alkoholischen Lösung wird weder durch Magnesiumacetat noch durch Baryumacetat ein Niederschlag erzeugt. Die Ergebnisse der Elementaranalyse der Suberinsäure sind folgende:

	I	II	III	Rechnung für $C_{17}H_{30}O_3$:
C	72,32	72,24	72,39	72,35
H	10,79	10,82	10,72	10,63
O	16,89	16,94	16,89	17,02

Unter Luftabschluſs erhitzt, verliert die Suberinsäure nach und nach die flüssige Beschaffenheit und geht in eine feste, durchsichtige, elastische Masse über, für welche es kein Lösungsmittel giebt. Durch siedendes Chloroform, worin die Masse gallertartiges Aussehen annimmt, von den letzten Resten unveränderter Suberinsäure befreit, lieferte die auf 160° bis 170° erhitzte Masse: C 72,16 und 72,31 Proz., H 10,66 bis 10,77, also Zahlen, welche dafür sprechen, daſs in der überhitzten Suberinsäure nicht Wasserabspaltung vor sich gegangen war, sondern daſs es sich wohl eher um eine Polymerisation handeln mag.

Suberinsaures Kalium ist in Wasser und Alkohol, nicht in Äther löslich und reagiert alkalisch. Es lieferte 12,07 Proz. Kalium; die Formel $C_{17}H_{29}O_3K$ verlangt 12,18 Proz., das Salz $(C_{17}H_{29}O_3)_2$ Ba gab 19,44 Ba, berechnet 19,59 Proz. Das suberinsaure Silber zeigte sich seiner raschen Veränderlichkeit halber zur Analyse wenig geeignet.

Das, wie oben, S. 692 gezeigt, aus dem Korke gewonnene Glycerin war in bekannter Weise aus der betreffenden Lösung erhalten worden und stellte eine dickliche Flüssigkeit von gelblicher Farbe und süſsem Geschmack dar, welche, mit saurem Kaliumsulfat erhitzt, Akroleïngeruch ausgab. Ferner schüttelte Gilson eine mit Wasser verdünnte Auflösung des Korkglycerins mit Kalilauge und Benzoylchlorid, worauf sich nach kurzer Zeit Glycerintribenzoat abschied. Aus Petroleum von niedrigem Siedepunkt umkrystallisiert, bildete dieser Ester Krystallnadeln, welche bei ungefähr 70° (74° nach Romburgh) schmolzen.

Eine sehr merkwürdige Reaktion der Phellonsäure, welche von Gilson beobachtet wurde, beruht auf der schön rotvioletten Farbe, welche sie annimmt, wenn man die mit einer sehr verdünnten weingeistigen Jodlösung befeuchtete Säure mit Schwefelsäure (1,84 spez. Gew.) zusammenbringt; am besten gelingt die Reaktion bei Anwendung von phellonsaurem Kalium und läſst sich übrigens auch vermittelst Jod, gelöst in Kaliumjodid in Wasser, oder mit Hilfe von Jod in Zinkjodid erhalten. Weder Phloionsäure noch Suberinsäure werden von diesem Reagens („Jodzink“) verändert.

Jodzink namentlich (Zinkchloridlösung von 1,8 spez. Gew. 100 Teile, Jodkalium 6 Teile gesättigt mit Jod, wozu ungefähr 1 Teil erfordert wird) dient bekanntlich zum Nachweise der Cellulose, welche dadurch blaue Farbe annimmt. Als Höhnel[1] beobachtete, daſs die „Mittellamelle“

[1] In der Abhandlung, welche in Flückiger, Pharmakognosie, 2. Aufl., S. 581 genannt ist.

(oben S. 692) und die beiden inneren Lamellen der Korkzellen durch jene Jodzinklösung gefärbt werden, glaubte er sich zu dem Schlusse berechtigt, dafs hier Cellulose vorliege.

Van Wisselingh[1] hob jedoch hervor, dafs die gedachten Lamellen, welche zuvor mit Ätzlauge oder mit Chromsäure behandelt werden, durch Jodzink nicht blaue, sondern violette Farbe erhalten und ebenso durch Jod in Kaliumjodid, also nicht das Verhalten der Cellulose darbieten.

Zum Zwecke der mikroskopischen Prüfung empfiehlt es sich, den Kork durch Auskochen mit Sodalösung (oben, S. 692) zu reinigen, die Schnitte hierauf einige Stunden in starker, wässeriger Kalilauge liegen zu lassen und endlich sorgfältig abzuwaschen. Während die Zellwände des unveränderten Korkes durch die genannte Jodzinklösung nur gelb werden, nehmen die in angegebener Weise vorbereiteten Lamellen nunmehr auf Zusatz des Reagens rotviolette Farbe an. Diese bleibt aus, wenn man die Schnitte aus der Ätzlauge herausnimmt und mit Alkohol auskocht. Mit Recht schliefst also wohl Gilson, dafs nicht Cellulose die Färbung bedinge, sondern dafs sie auf jenes sonderbare, von ihm beschriebene Verhalten der Phellonsäure zurückgeführt werden müsse.

Er erwärmte ferner während eines Augenblickes Korkschnitte mit starker, wässeriger Kalilauge von 40 Proz. und fand, dafs die Wände der Zelle dadurch zerrissen werden; aus der zum Teil verholzten Mittellamelle kann durch anhaltendes Kochen ein Anteil frei gemacht werden, der in Jodzink einigermafsen blau wird, also wohl Cellulose sein mag. Sonst aber wird durch das Reagens auch hier nur wieder die Reaktion der Phellonsäure hervorgerufen. Dafür spricht die Thatsache, dafs die Färbung nicht mehr eintritt, wenn man alkoholische Kalilösung anwendet. Die Phellonsäure wird in diesem Falle in Form des Kaliumsalzes weggeführt; Cellulose müfste unangegriffen bleiben und nach wie vor blaue Farbe zeigen, wenn Jodzink angewendet wird.

Das Aussehen der mit Natriumkarbonat sowie der mit alkoholischer Ätzlauge behandelten Korkzellen führt Gilson auf einer beigegebenen Tafel in Abbildung vor, ebenso das Ergebnis der Einwirkung von Salpetersäure und Kaliumchlorat. Durch die letzteren beiden, gleichzeitig angewendeten Reagentien wird die Mittellamelle fast ganz auf-

---

[1] Sur la paroi des cellules subéreuses. Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles. Tome XII., 1re livraison. 1888, nach Gilson.

gelöst; die nach gehörigem Auswaschen übrig bleibenden Reste werden durch Jodzink gelb, hier und da allerdings schmutzig blau, so dafs die Mittellamelle wohl Cellulose enthalten mag, aber bei weitem vorherrschend verholzt ist. Die von Höhnel als Celluloselamellen bezeichneten Gebilde jedoch zeigen nach der angeführten Behandlung nicht die der Cellulose zukommende Blaufärbung, sondern werden nur gelb, wie in ihrem ursprünglichen Zustande.

Die obigen Thatsachen beziehen sich samt und sonders auf den Kork der Korkeiche, Quercus Suber, welcher einzig und allein nutzbar ist; sie genügen allerdings noch bei weitem nicht, um das Wesen dieses Korkes völlig aufzuklären, beleuchten aber doch dessen Verhalten in recht merkwürdiger Weise. Die Natur bietet durchaus keine zweite brauchbare Art von Kork, sondern in betreff ihres Baues und mechanischen Verhaltens weit auseinandergehende Formen des Korkes. Eine genauere Durchforschung der zahllosen Korkbildungen wird ja dereinst sehr wünschenswert, aber doch erst recht geboten sein, wenn die Kenntnis des gewöhnlichen Korkes einem Abschlusse näher gebracht sein wird. Dennoch ist es dankenswert, dafs Gilson schon jetzt wenigstens einen vorläufigen Blick auf den Kork der Ulmus campestris, Var. suberosa geworfen und sich in den Stand gesetzt hat, uns zu belehren, dafs dieser an „Suberin“ weit ärmer ist. Es gelang zwar, daraus Phellonsäure sowohl als auch Suberinsäure zu erhalten, nicht aber Phloionsäure und Glycerin. Der Ulmenkork enthält nicht jene (S. 692) schon erwähnten, als Cerin bezeichneten Krystallnadeln, auch ist sein Gewebe gleichmäfsiger, ganz frei von den störenden Steinzellengruppen (Sklerenchym), welche vorzugsweise die färbenden Stoffe des Eichenkorkes bergen. Die durch stärkere Wandungen ausgezeichneten Zellen des Ulmenkorkgewebes sind allein mit einer ansehnlichen Suberinlamelle und aufserdem mit einem inneren Cellulosebelege versehen, wie es durch ihr Verhalten zu „Jodzink“ zu erkennen ist. Aber die zartwandigen Zellen, aus welchen der Ulmenkork bei weitem vorherrschend besteht, nehmen, zuvor mit wässeriger Kalilauge gekocht, auf Zusatz von Jodzink einfach blaue Farbe an. Sind sie mit einer Schicht oder Einlagerung von „Suberin“ ausgestattet, so mufs diese aufserordentlich unbedeutend sein. Der unveränderte Ulmenkork nimmt, wie der Eichenkork, durch Jodzink gelbe Farbe an und wird ebenso durch Phloroglucin und Salzsäure rot, was wesentlich für beträchtliche Verholzung spricht. Und doch ist die äufsere Ähnlichkeit des Ulmenkorkes mit dem der Eiche eine nahezu vollständige;

gewifs werden die Korkbekleidungen anderer Bäume auch höchst bemerkenswerte Eigentümlichkeiten zu Tage fördern.

Als Hauptergebnisse der Arbeit Gilson's stellen sich demnach folgende Sätze heraus:

1. Nach Behandlung mit wässeriger Kalilauge nimmt die Suberinlamelle der Korkzellen von Quercus Suber rotviolette Farbe an, wenn man „Jodzink" dazu bringt. Diese Färbung ist nicht durch Cellulose, sondern durch die Phellonsäure bedingt, welche durch alkoholisches Kali weggenommen werden kann.

2. Die Suberinlamelle ist, im Gegensatze zu Höhnel's Ansicht, weder bei Quercus Suber, noch bei Ulmus suberosa mit Cellulose versehen. Höhnel meint, seine Behauptung dadurch zu stützen, dafs er die vermeintliche Cellulose vermittelst Kupferoxydammoniak auszieht, worauf jene Lamelle allerdings die rotviolette Farbe nicht mehr annimmt, wenn „Jodzink" dazu kommt. Aber Gilson entgegnet, dafs bei dieser Behandlung phellonsaures Kupfer gebildet werden mufs und hat sich überzeugt, dafs dieses Salz, wie sich übrigens wohl von selbst versteht, durch „Jodzink" nicht violett gefärbt wird. Kein Wunder also, dafs es die bezeichnende Phellonsäurereaktion hindert.

3. Nachdem Kügler aus dem Korke Glycerin einerseits und Stearinsäure andererseits dargestellt hatte, lag es nahe, eine Einlagerung von Fett als Ursache der so äufserst auffallenden Eigenart des Korkes zu betrachten. Wo Stearinsäure vorkommt, sind auch wohl noch andere Fettsäuren zu erwarten; diese nachzuweisen, wäre eine fernere Aufgabe der Korkforschung.

Das Glycerin hat Gilson ebenfalls unzweifelhaft dem Korke abgewonnen, aber er betont, dafs Fett in diesem letzteren keineswegs anzunehmen sei, da alle Lösungsmittel, welche sonst so leicht Fett aufzulösen imstande sind, doch solches dem Korke durchaus nicht zu entziehen vermögen. Erst wenn man alkoholisches Kali herbeizieht, bekommt man Säuren und Glycerin in Lösung, aber ob sie in Form von Glycerinestern im Gewebe vorhanden waren, bleibt fraglich. Kügler glaubt es und stellt sich vor, die Ester (die Fette) würden durch Cellulosemoleküle vor der Auflösung geschützt, etwa so wie Silbermoleküle durch Legierung mit Gold für Salpetersäure unangreifbar gemacht werden können. Es ist zuzugeben, dafs dieses Bild wenig erklärt. Auch läfst sich nicht verstehen, wie es zuginge, dafs die Cellulose dem Fette einen solchen Schutz zu gewähren vermöchte; denn selbst wenn

die Suberinlamelle in Wirklichkeit Cellulose enthielte, so müfste die Menge der letzteren doch jedenfalls weit geringer sein, als die der Säuren, von welchen der Kork gegen die Hälfte seines Gewichtes giebt. Ferner sind die Fette schmelzbar, aber selbst bei einer Temperatur von 290°, welcher die Suberinlamellen ausgesetzt werden, ist eine Schmelzung des vermeintlichen Fettes nicht wahrzunehmen. Wie soll Cellulose das Ausschmelzen des Fettes verhindern können? Wie könnten Äther, Chloroform, Alkohol, Kohlenwasserstoffe durch Cellulose abgehalten werden, sich des Fettes zu bemächtigen? Bemerkenswert ist auch das Fehlen des Glycerins im Ulmenkorke, wenn es sich bestätigt.

Gilson hat gezeigt, dafs die Phellonsäure und Phloionsäure unter Wasseraustritt, die Suberinsäure wahrscheinlicher durch Polymerisation in Körper übergehen, welche selbst von Chloroform nicht mehr gelöst werden, auch nicht eigentlich mehr schmelzbar sind. Sollten Substanzen dieser Art im Korke vorhanden sein und erst durch dessen Verarbeitung mit Hilfe von alkoholischem Kali in die drei genannten Säuren (und vielleicht noch andere) übergehen? Damit ist freilich immer noch nicht erklärt, in welcher Form das Glycerin vorkommt; oder vielmehr, aus welcher Verbindung es abgespalten wird. Eine Hauptaufgabe für den, der die Untersuchung weiter führt, wird es sein müssen, das Verhalten der fraglichen Anhydride oder Isomeren und Polymeren der 3 Säuren, acides subérogéniques, wie sie Gilson nennt, zu prüfen, um zu entscheiden, ob sie in dem unveränderten Korke vorhanden sein können. Ferner wird sich fragen, ob nicht die Glycerinester der Phellonsäure und der beiden anderen Säuren vielleicht doch ganz andere Eigenschaften besitzen, als wir sie an den Fetten zu sehen gewohnt sind. Zu diesem Zwecke müfsten jene Ester dargestellt werden, was nunmehr unschwer ausführbar ist, da Gilson den Weg zu bequemerer Darstellung der Säuren geebnet hat. Er erhielt vermittelst alkoholischer Kalilauge nicht weniger als 44 Proz. roher Säuren aus dem Eichenkorke. Die bei weitem vorwiegende Menge davon besteht aus Suberinsäure; die Phellonsäure beträgt einige Prozente, und nur in recht geringer Menge ist die Phloionsäure zu erhalten.

Strafsburg, 3. November 1890.

F. A. Flückiger

Über die Bestandteile des Creolin-Pearson.

Von Max Pfrenger.

(Eingegangen den 4. XI. 1890).

Das Creolin-Pearson ist wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen. Biel, Fischer, Bodländer, Morpurgo, Pieper, Gerlach, Weyl, Gawalowsky und andere haben sich mit der Erforschung der Zusammensetzung dieses seiner Zeit viel gepriesenen Heilmittels beschäftigt, ohne dafs es ihnen gelungen wäre, die Zusammensetzung desselben festzustellen. Namentlich wurde von den genannten Forschern die Frage nicht erledigt, wodurch das Creolin befähigt wird, in Berührung mit Wasser eine dauernde Emulsion zu geben. Erst R. Otto und H. Beckurts[1] erkannten in dem Gehalt des Creolins an Harzseife die Ursache für jene Emulsionsbildung und machten Mitteilungen, durch welche die Frage nach der Natur des Creolins bis zu einem gewissen Grade gelöst wurde. Hiernach ist das Creolin als eine Mischung von höher siedende Phenole und kleine Mengen Pyridinbasen enthaltenden Teerölen mit Natronharzseife und Wasser zu betrachten. Auf Veranlassung meines leider zu früh verstorbenen Lehrers, des Prof. Dr. O. Jacobsen habe ich es unternommen, die Phenole des Creolins — das Creolinkreosot — einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen, und habe dabei auch über die in dem Creolin enthaltenen Kohlenwasserstoffe und Basen Erfahrungen gesammelt, welche in dem folgenden mitgeteilt werden sollen.

Zur Trennung der verschiedenen Körpergruppen wurde das Creolin in Äther gelöst und im Scheidetrichter mit Wasser ausgeschüttelt. Die wässerige Lösung wurde von der ätherischen Lösung getrennt, diese nochmals mit Wasser behandelt und die wässerige Schicht zu der vorigen gegeben. Die mit Wasser so ausgeschüttelte ätherische Lösung der Kohlenwasserstoffe, Basen und Phenole wurde nach Entfernung des Äthers zur Abscheidung der Phenole mit Kalilauge mehrmals ausgeschüttelt, die alkalische Lösung mit verdünnter Salzsäure zerlegt, und die ausgeschiedenen Phenole mit Äther der Salzlösung entzogen. Die durch Erhitzen im Wasserbade vom Äther befreiten Phenole wurden der Destillation unterworfen.

[1] Pharm. Centralh. 1889, No. 15.

Bei 195° beginnen dieselben zu sieden, bis 215° ist die Hauptmenge übergegangen, während bis über 330° nur geringe Mengen übergehen, die von dunkelbrauner Farbe und zähflüssiger Konsistenz sind.

Zur Trennung der Basen von den Kohlenwasserstoffen wird das Gemenge beider mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, diese vom öligen Teil getrennt und letzterer nochmals mit verdünnter Salzsäure behandelt. Die beiden salzsauren Auszüge werden vereinigt und mit überschüssiger Natronlauge versetzt; das sich abscheidende, den durchdringenden, unangenehmen Geruch der Pyridin- und Chinolinbasen besitzende Öl wird durch Äther der Salzlösung entzogen, mit Chlorcalcium entwässert und der Destillation unterworfen. Es beginnt bei 175° zu sieden und ist bis 300° zum gröfsten Teil übergegangen.

Die von den Phenolen und Basen befreiten Kohlenwasserstoffe werden mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation beginnen sie bei 160° zu sieden, über 370° geht immer noch ein gelbbrauner Körper über, so dafs die Destillation ohne Thermometer fortgesetzt werden mufste.

Die Phenole des Creolins.

Durch häufig wiederholte fraktionierte Destillafion gelang es, Fraktionen von 182° an aufwärts zu erhalten, und wurden verhältnismäfsig gröfsere Mengen in folgenden Intervallen gewonnen: 187—190°, 191—197°, 197—199°, 200—203° und 206—212°.

Mit Eisenchlorid in wässeriger Lösung gaben folgende Reaktionen die Fraktionen:

182—185° } violett.
187—190° }
190—193° blau, wird blaugrau, dann grau und verschwindet schliefslich.
193—197° blau, wie vorstehend.
197—199° „ „ „
199—204° schwach blau, verschwindet.
204—215° „ „ „

Fraktion 182—185°.

Die bei 182—185° siedenden Phenole gaben die folgenden Reaktionen:

1. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn wurde kaum merklich gebläut.

2. Wird der wässerigen Lösung $^1/_4$ ihres Volumens Ammoniak und einige Tropfen Chlorkalklösung zugesetzt, dann erwärmt, so wird die Flüssigkeit blaugrün; nach kurzer Zeit geht die Färbung in hellgrün über.

3. Beim Erwärmen der wässerigen Lösung mit einigen Tropfen Millon's Reagens tritt Rotfärbung ein.

Da jedoch diese Reaktionen auch bei den höheren Fraktionen in derselben Weise eintreten, so ist es in der That unmöglich, durch dieselben zu beweisen, ob Spuren Carbolsäure — um solche kann es sich hier nur handeln — in diesem Creolin verhanden sind oder nicht.

Ich versuchte deshalb aus den bei 182 bis 185° siedenden Phenolen durch Behandeln mit überschüssigem Brom im Sonnenlicht das Tribromderivat (Tribromphenol) darzustellen. Es entstand eine braunrote feste Masse, aus welcher durch Umkrystallisieren aus Alkohol Nadeln gewonnen wurden; diese wurden in viel heifsem Alkohol gelöst und der Lösung so viel Wasser zugesetzt, dafs die dadurch bewirkte Ausscheidung eben noch verschwand. Beim Erkalten schieden sich weifse, lange, seidenglänzende Nadeln ab, deren Schmelzpunkt aber nicht der des erwarteten Tribromphenols, sondern des Tribromkresols, 81,5°, war.

0,3145 Substanz gaben 0,5129 AgBr = 0,2182 Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 69,565 Proz.	69,379 Proz.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf die Fraktion 187 bis 190°.

10 g wurden mit der vierfachen Menge Ätzkali und etwas Wasser einige Stunden bei mäfsiger Temperatur geschmolzen; die Schmelze wurde in wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure zerlegt. Es schied sich eine Säure in weifsen Flocken ab, die mit Äther aufgenommen wurde. Die beim Verdunsten des Äthers zurückbleibende Säure wurde durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser in Form langer, weifser Nadeln, die mit Eisenchlorid violette Färbung gaben, erhalten. Durch Sublimation gereinigt, schmolz die Säure scharf bei 155°, charakterisierte sich also als Salicylsäure, entstanden aus o-Kresol.

Einwirkung von Brom auf die Fraktion 193 bis 197°.

Einige Kubikcentimeter dieser Fraktion wurden mit überschüssigem Brom im Sonnenlicht versetzt. Das unter äufserst heftiger Entwickelung von Bromwasserstoff entstehende braunrote Reaktionsprodukt wurde in

viel Wasser gegossen, wodurch sich in klumpigen Massen ein weifser Körper abschied. Dieser wurde mit warmem Wasser wiederholt gewaschen, dann in heifsem Alkohol gelöst und bis zur gerade noch verschwindenden Trübung Wasser zugesetzt; beim Erkalten schied sich ein in feinen weifsen Nadeln krystallisierender Körper ab, der den Schmelzpunkt 81° zeigte. Eine Brombestimmung charakterisierte den Körper als Tribrom-m-Kresol.

0,2860 Substanz gaben 0,4655 AgBr = 0,1981 Br.

Berechnet:	Gefunden:
69,565 Proz.	69,27 Proz.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf die Fraktion 197 bis 199°.

Durch die Kalischmelze erhielt ich in der Hauptmenge Salicylsäure sowie kleine Mengen einer aus Wasser in Warzen krystallisierenden Säure; letztere ist sublimierbar, giebt mit Eisenchlorid keine Reaktion, schmilzt jedoch unter 200°; es ist wahrscheinlich m-Oxybenzoesäure, die durch irgendwelche Beimischung verunreinigt ist; auch die Trennung durch die Baryumsalze führte nicht zu reinen Säuren.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Fraktion 197 bis 199°.

Um mich zu überzeugen, ob überhaupt Parakresol unter den Phenolen vorhanden ist, versuchte ich durch Einwirkung von Benzoylchlorid die wohl charakterisierte Benzoylverbindung darzustellen.

Ich erhitzte 21 g mit 28 g Benzoylchlorid am Rückflufskühler so lange, als noch Dämpfe von Salzsäure entwichen. Das Reaktionsprodukt gab bei der Destillation eine geringe Menge einer bei 280° übergehenden und sofort krystallinisch erstarrenden Masse, während der bei weitem gröfsere Teil über 360° destillierte. Das erstarrte Destillat (280°) wurde aus Äther umkrystallisiert und in glänzend weifsen breiten Nadeln erhalten, die scharf bei 108° schmolzen, während der Schmelzpunkt der Benzoylverbindung des p-Kresols bei 70 bis 70,5° liegt. Leider genügte die Menge dieser schönen Krystalle nicht zur weiteren Untersuchung; wahrscheinlich war es eine Xylenolbenzoylverbindung.

Die über 360° übergehende Flüssigkeit war in der Kältemischung bei —20° nicht zum Erstarren zu bringen; sie bildet eine in Wasser unlösliche, schwerfliefsende gelbliche Masse, die mit Kalilauge sofort in

Benzoesäure und einen bei 201 bis 220° siedenden Körper zerfällt. Die Abwesenheit von p-Kresol ist somit erwiesen.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf die von 200 bis 202° siedenden Phenole.

Es wurden 10 g mit 40 g KOH genau wie bei den oben beschriebenen Schmelzen behandelt. Die gefällten Säuren wurden mit Ammoniumkarbonat aus der ätherischen Lösung aufgenommen, die Lösung zu einem kleinen Volumen eingedampft und mit Salzsäure zersetzt. Die abgeschiedenen Säuren wurden einige Stunden mit Chloroform digeriert; aus der Chloroformlösung wurde eine aus heifsem Wasser in langen, weifsen Nadeln krystallisierende Säure vom Schmelzpunkt 149° erhalten, die mit Eisenchlorid violette Färbung gab: Oxytoluylsäure.

Der bei der Behandlung mit Chloroform zurückgebliebene Teil von brauner Farbe war in Wasser sehr schwer löslich; zur Reinigung wurde das Baryumsalz dargestellt, die filtrierte Lösung durch Abdampfen auf ein kleines Volumen gebracht und mit Salzsäure zersetzt; es fiel eine flockig krystallinische Säure aus, die mit Eisenchlorid eine kirschrote Färbung gab und bei 284° schmolz: Oxyisophtalsäure, aus 1.3.4 Xylenol entstanden.

Einwirkung von Ätzkali auf die Fraktion 209 bis 212°.

Zur Schmelze wurden 6 g der Fraktion und 25 g KOH benutzt, und die Operation, wie bisher angegeben, ausgeführt. Der in Chloroform lösliche Anteil der Säure wurde aus Wasser umkrystallisiert und dann sublimiert. Er gab mit Eisenchlorid violette Färbung, zeigte jedoch keinen konstanten Schmelzpunkt (bei ca. 130°) und war wohl unreine Oxytoluylsäure. Aus dem in Chloroform unlöslichen Teil resultierte eine in Wasser fast unlösliche, sublimierbare Säure, die mit Eisenchlorid eine kirschrote Färbung gab und bei 283° schmolz.

Die aus den beiden letzten Fraktionen erhaltenen Säuren sind sonach identisch mit der von O. Jacobsen[1] aus dem 1.3.4 Metaxylenol erhaltenen Oxyisophtalsäure.

Einwirkung von Brom auf die Fraktion 209 bis 212°.

Überschüssiges Brom wirkte schon in der Kälte energisch auf die Phenole ein; die Masse wurde jedoch zu leicht fest und mufste deshalb

[1] Berichte d. d. chem. Ges. 11, p. 374.

gegen Ende der Reaktion etwas erwärmt werden. Das Reaktionsprodukt wurde mehrmals aus kochendem Alkohol umkrystallisiert; es resultierten bei 174° schmelzende, goldgelbe Nadeln, während aus der Mutterlauge eine bei 169° schmelzende, in langen weifsen Nadeln krystallisierende Bromverbindung erhalten wurde. Die bei 174° schmelzende Verbindung gab bei der Brombestimmung folgendes Resultat:

0,2916 g gaben 0,4556 AgBr = 0,1939 Br.

Berechnet:	Gefunden:
66,852 Proz.	66,495 Proz.

Die gefundenen Zahlen stimmen sowohl für Tribromäthylphenol als auch für Tribromdimethylphenol. Die Äthylphenoltribromderivate zeigen jedoch sämtlich einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt (unter 108°), so dafs der gefundene Körper nur Tribromdimethylphenol oder Tribrom-m-xylenol sein kann.

Die aus der Mutterlauge in geringer Menge erhaltene Verbindung (Schmelzpunkt 169°) charakterisiert sich ebenfalls als eine Tribromxylenolverbindung, und zwar dem Schmelzpunkt nach als Tribromorthoxylenol.

Die Kohlenwasserstoffe des Creolins.

Unter 160° gehen nur wenige Tropfen einer wasserhellen, angenehm riechenden Flüssigkeit über, die wahrscheinlich von Benzol und dessen Homologen herrühren. Von 160 bis 190° gehen geringe Mengen schwach gelb gefärbten Öles über; die Hauptmenge siedet von 190 bis 250° (65 Proz.), während der Rest bis weit über 370° übergeht.

Die bis 190° siedende Flüssigkeit ist jedoch nicht hinreichend, um nach der sehr exakten, aber für kleine Mengen zu komplizierten Methode von O. Jacobsen durch Überführung in die Sulfamide getrennt werden zu können.

Die von 190 bis 250° übergehenden Anteile wurden von 10 zu 10° der fraktionierten Destillation unterworfen; sämtliche Fraktionen schieden beim Erkalten krystallinische Körper aus, die abgepreſst mit Wasserdämpfen unter Zusatz von etwas Kalilauge zur Bindung etwa noch vorhandener Spuren von Phenolen der Destillation unterworfen wurden. Schon im Kühler schieden sich feste weifse Krystallmassen ab, die beim Umkrystallisieren aus heifsem Alkohol in grofsen, farblosen Blättern

anschossen. Der Schmelzpunkt lag, auch nach vorgenommener Sublimation, genau bei 79°, dem Schmelzpunkt des Naphtalins. Der Geruch des durch Krystallisation wie durch Sublimation erhaltenen Körpers war ein von dem Naphtalin des Handels verschiedener: er war rein, gewürzhaft, angenehm und monatelang anhaltend.

Molekulare Mengen des als Naphtalin betrachteten Körpers und von Pikrinsäure wurden, in heifsem Alkohol gelöst, zusammen gegeben. Beim Erkalten schieden sich schön gelbe, lange Nadeln aus, die nach dem Absaugen und Trocknen bei 149°, also genau beim Schmelzpunkt des pikrinsauren Naphtalins, $C_{10}H_8C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ schmolzen.

Die gesamte Menge der von 190 bis 250° sich fest ausscheidenden Körper ergab dieselben Resultate.

Die von der krystallinischen Masse abgesogene Flüssigkeit dieser Fraktionen schied in der Kältemischung wieder einen festen Körper aus, der sich auch als Naphtalin erwies. Von der abermals von der Krystallmasse getrennten Flüssigkeit wurde eine Fraktion 239 bis 243° durch Destillation abgeschieden, welche nach mehrtägigem Stehen in einer Kältemischung eine rein weifse Masse absetzte, die sich wiederum als ganz reines Naphtalin erwies. Die von dieser Fraktion abgepreſste Flüssigkeit gab mit einer kalt gesättigten Pikrinsäurelösung in Alkohol orangegelbe Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallieren aus Alkohol den Schmelzpunkt des α-Methylnaphtalinpikrats, 117°, zeigten.

Von der Fraktion 260 bis 285° wurde durch Destillation eine engere von 265 bis 275° abgeschieden, welche mit kalt gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt wurde. Es schieden sich gelbrote Nadeln ab, die aber trotz mehrmaligen Umkrystallisierens keinen konstanten Schmelzpunkt zeigten. Die Verbindung wurde daher unter gelindem Erwärmen mit wässerigem Ammoniak zerlegt. Beim Erkalten wurde ein fester Körper erhalten, der nach öfterem Abwaschen mit Wasser und mehrmaligem Umkrystallisieren aus viel heifsem Alkohol sich in farblosen, zolllangen Nadeln vom Schmelzpunkt 95° abschied, welche aus Acenaphten bestanden.

Aus dem reinen Acenaphten wurde nun auch die bei 161° schmelzende Pikrinsäureverbindung erhalten.

Aus der bei 280—295° übergehenden Fraktion wurde ebenfalls Acenaphten isoliert.

Der über 300° übergehende Anteil der Kohlenwasserstoffe von dunkler Farbe und sehr unangenehmem Geruch schied in der Kälte-

mischung einen dunkelbraunen festen Körper ab, der, von der Flüssigkeit abgepreſst und in viel Benzol gelöst, mehrere Wochen dem Sonnenlichte ausgesetzt wurde. Aus dieser Lösung wurde durch fortgesetzte Behandlung mit Benzol schlieſslich ein grauweiſser Körper vom Schmelzpunkt 207° erhalten, also ein Körper, dessen Schmelzpunkt dem des Anthracens (213°) ziemlich nahe kommt, während der des möglicherweise vorhandenen Phenanthrens bei 99° liegt. Auch die Pikrinsäureverbindung konnte durch Umkrystallisieren aus Benzol (Alkohol zersetzt sehr leicht die Verbindung) nicht rein erhalten werden. Dieselbe wurde deshalb mit wässerigem Ammoniak durch gelindes Erwärmen zerlegt; es schied sich eine graue Masse ab (Rohanthracen), von der ein Teil nach öfterem Waschen mit Alkohol und Trocknen der Sublimation unterworfen wurde. Es resultierten schwach gelbgefärbte kleine Blättchen, die nach abermaliger vorsichtiger Sublimation von rein weiſser Farbe und dem Schmelzpunkt 213° (Anthracen) erhalten wurden.

Der andere Teil des Rohanthracens wurde mit Eisessig und Chromsäure oxydiert. Es schieden sich nach dem Verdünnen des Reaktionsprodukts mit Wasser und 12stündigem Stehen äuſserst zarte Nadeln ab, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen aus dem Sandbade sublimiert wurden: es resultierte ein vollkommen reines Anthrachinon vom Schmelzpunkt 277°.

Die Basen des Creolins.

Die mit Salzsäure aus dem Creolin abgeschiedenen basischen Körper beginnen bei 175° zu sieden. Bis 225° ist ein Drittel der Basen übergegangen, ein weiteres Drittel bis 245° und der Rest bis etwa 300°. Der geringe Rückstand gibt, mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, die Reaktion auf Akridin: grüne Fluorescenz der verdünnten Lösung. Die niedriger siedenden Basen, wie Pyridin und dessen Homologe, Pikoline und Lutidine, sind also nicht im Kreolin enthalten. Dem Siedepunkt nach zu urteilen, dürfte die Chinolingruppe die Hauptgruppe dieses Basengemisches bilden. Der geringe prozentische Gehalt des Creolins an basischen Körpern (etwa $2^1/_2$ Proz.) gestattete nicht deren weitere Trennung.

Die Harzseife des Creolins.

Wie bei der Trennung der verschiedenen Körpergruppen angegeben, wurde das Creolin in Äther gelöst und mit Wasser ausgeschüttelt. Der ätherische Teil enthielt die Phenole, Kohlenwasserstoffe und Basen, der

wässerige Anteil wurde noch mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, um die eben genannten Körper möglichst vollkommen zu entfernen. Schliefslich wurde der wässerigen Lösung Salzsäure im Überschufs zugesetzt es schied sich eine dem Styrax liquidus in Konsistenz und Farbe äufserst ähnliche Masse, jedoch von fast gar keinem Geruch, ab, die durch öfteres Waschen mit Wasser von der Salzsäure befreit wurde. Der Körper ist in Äther, Weingeist und Eisessig ziemlich leicht löslich und bleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels und Trocknen als durchsichtige, harzige, in dünnen Schichten gelbbraune, dem Kolophonium äufserst ähnliche, in dicken Schichten dunkelbraune spröde Masse zurück.

Um zu prüfen, ob etwa Fettsäuren mit zugegen sein könnten, wurde die getrocknete Masse der Destillation mit Wasserdämpfen ausgesetzt: es wurde keine Spur einer Fettsäure erhalten, das Destillat war klar und gab keine Reaktion.

Die Bestimmung des Harzes wurde nach der von Hirschsohn[1] angegebenen Methode ausgeführt. Nach diesem Untersuchungsgange traten folgende Reaktionen ein: Das Harz war löslich in Chloroform, Alkohol und Äther. Die ätherische Lösung blieb nach Zusatz von Alkohol klar. Eisenchlorid färbte die alkoholische Lösung grünlich. Bleiacetat gab einen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht löste. Natriumkarbonat löste zum Teil bei gewöhnlicher Temperatur. Chloralreagens[2] färbte den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges allmählich rotviolett mit blauen Streifen.

Durch diese Reaktionen wurde das Harz als von Coniferen abstammend erkannt. Wird das Harz mit heifsem Alkohol gelöst und in die Lösung trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet, so fällt eine krystallinische braune Masse, welche aus einer Lösung in verdünntem Alkohol, der etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt ist, allmählich auskrystallisiert. Wird die krystallinische Masse mit überschüssigem Ammoniak gekocht, so entsteht eine klare Lösung, die beim Erkalten zur festen Gallerte wird — eine Eigenschaft, welche dem Ammoniumsalz der Abietinsäure zukommt.

Quantitative Untersuchungen.

Dieselben haben nur einen allgemeinen Wert, da die Menge der Kohlenwasserstoffe, der Phenole oder Basen in jeder mit den Steinkohlen

[1] Zeitschr. für analyt. Chem. 17 p. 256.
[2] Zeitschr. für analyt. Chem. 17 p. 257.

vorgenommenen Destillation je nach deren Beschaffenheit und hauptsächlich je nach der Höhe der zur Destillation angewandten Temperaturen und deren beschleunigter oder verzögerter Anwendung stets kleinere Differenzen zeigen wird.

Bestimmung der Phenole.

Das Creolin wurde in Äther gelöst und mit Wasser mehrmals ausgeschüttelt; dem ätherischen, vom wässerigen getrennten Teil wurde auf dem Wasserbade der Äther möglichst entzogen. Aus dem Rückstand wurden durch mehrmaliges Behandeln mit Kalilauge die Phenole aufgenommen und durch Zersetzen der Phenylate mit Salzsäure im freien Zustande erhalten. Nach längerem Stehen im Scheidetrichter schieden sie sich vollkommen von der Salzlösung; sie wurden mit Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. ($CaCl_2$ ist in Phenolen etwas löslich.) Nach dem Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand als Phenole gewogen.

I. 302 g Creolin gaben 39 g Phenole = 12,71 Proz.
II. 297 g Creolin gaben 37,5 g Phenole = 12,62 Proz.
Durchnittsgehalt = 12,67 Proz.

Bestimmung der Kohlenwasserstoffe.

Dem von den Phenolen befreiten Teil wurden mit verdünnter Salzsäure die Basen entzogen; dann wurde er mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet.

I. 302 g Creolin gaben 135,2 g Kohlenwasserstoffe = 44,83 Proz.
II. 297 g Creolin gaben 133,8 g Kohlenwasserstoffe = 45,05 Proz.
Durchschnittsgehalt = 44,94 Proz.

Bestimmung der Basen.

Hierzu wurde nicht der von den Phenolen und Kohlenwasserstoffen befreite und aus diesen mit HCl aufgenommene Teil verwendet, da wegen der teilweisen Löslichkeit der Basen in Wasser beim Schütteln mit demselben bereits ein Teil entzogen war.

Es wurde das Creolin deshalb auf Basen untersucht, indem es mit salzsäurehaltigem Wasser direkt mehrmals ausgeschüttelt wurde. Die wässerige Lösung wurde filtriert und mit starker Natronlauge zersetzt. Die frei gewordenen Basen, mit Äther der Salzlösung entzogen, wurden

mit Chlorcalcium getrocknet, vom Äther befreit und der Rückstand als Basengemisch gewogen.

I. 169 g Creolin gaben 4,8 g Basen = 2,84 Proz.
II. 152 g Creolin gaben 4,1 g Basen = 2,69 Proz.
Durchnittsgehalt = 2,76 Proz.

Bestimmung des Natriums.

I. Es wurden 2,3276 g Creolin im Platintiegel geglüht, mit verdünnter Schwefelsäure abgeraucht und unter Zusatz von festem Ammoniumkarbonat der Glührückstand in das neutrale Salz umgewandelt. Das Natrium wurde dann als Na_2SO_4 bestimmt. Es resultierte:

$0{,}1030\ Na_2SO_4 = 0{,}0333\ Na = 1{,}43$ Proz.

II. Es wurden 1,5267 g Creolin in Na_2SO_4, wie oben, übergeführt:

$Na_2SO_4 = 0{,}0685 = 0{,}0222\ Na = 1{,}45$ Proz.

Bestimmung des Schwefels.

Ein geringer Gehalt an Schwefel ist bei jedem Steinkohlendestillationsprodukt zu erwarten, und zwar rührt er beim Creolin höchstwahrscheinlich von den höheren Homologen des Thiophens her.

Der Schwefel wurde nach der Carius'schen Methode durch Oxydation mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr in Schwefelsäure übergeführt und als $BaSO_4$ bestimmt.

2,0881 g Creolin gaben 0,0380 g $BaSO_4 = 0{,}0052 = 0{,}248$ Proz. Schwefel.

Bestimmung des Chlors.

Es wurden 2,1932 g Creolin mit Calciumoxyd geglüht, das Produkt in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Silbernitrat gefällt und das gut gewaschene und getrocknete Chlorsilber im Porcellantiegel schwach geglüht.

Es wurde 0,0130 g AgCl erhalten = 0,0032 = 0,14 Proz. Chlor.

Bestimmung des Koniferenharzes.

Der wässerige Teil des mit Äther ausgezogenen Creolins wurde mit Salzsäure versetzt, die gefällte Masse mehrmals mit alkoholhaltigem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet: 302 g Creolin gaben 98 g Harzmasse = 32,45 Proz.

In der nachstehenden Tabelle sind die Resultate der hauptsächlichsten Analysen zusammengestellt.

	Bodländer	Morpurgo	Weyl	Otto u. Beckurts	Pfrenger
Phenole Proz.	30,13	30,00	22,6	10,4	12,67
Kohlenwasserstoffe „	53,5	50,0	56,9	59,6	44,94
Basen „				0,8	2,76
Natrium „			2,4	1,61 (2,8 NaOH)	1,45
Harz „				23,0	32,45

Zur Erklärung der auffallend grofsen Differenzen mufs ich auf die Eigenschaften der Harzseife zurückkommen.

Die Harzseife, aus Alkali und Harz in weingeistiger oder wässeriger Lösung entstanden, hat als Hauptbestandteil die Abietinsäure von der Formel $C_{44}H_{64}O_5$; diese ist eine zweibasische Säure und würde 1,45 g Na 21,84 g Abietinsäure zur Sättigung verlangen. Die Harzseife hat aber die Eigenschaft,[1] noch beträchtliche Mengen Harz aufzunehmen, und ist dieser Umstand vom Fabrikanten ohne Zweifel dazu benutzt worden, eine gröfsere Menge Harz der Seife zuzusetzen, als zur Herstellung der wirklich neutralen Seife erforderlich ist. Daraus ist leicht erklärlich, wie einige Analytiker 30 Proz. Phenole finden konnten; sie behandelten direkt das Kreolin mit Natronlauge und bekamen so die überschüssige Abietinsäure, die neben den Phenolen von der Lauge aufgenommen wurde, mit zur Berechnung der Phenolmenge.

Otto und Beckurts haben das Creolin mit Wasser verdünnt und dann längere Zeit erhitzt. Dadurch wurde die überschüssige Abietinsäure der Harzseife von den Kohlenwasserstoffen in Lösung gebracht und bei deren Bestimmung mitberechnet, während in der wässerigen Lösung die neutrale Seife zu finden war; es entsprechen in der That die von Otto und Bekurts für Natrium und Abietinsäure gefundenen Zahlen fast genau der neutralen Seife.

Ferner mufste von Otto nnd Beckurts die Menge der basischen Körper zu gering gefunden werden, da die partielle Löslichkeit der Basen in Wasser unberücksichtigt blieb. Beim Erhitzen des Creolins

[1] Flückiger, Pharmacog. des Pflanzenr., 2. Aufl. 1883 p. 92.

mit der doppelten Menge Wasser mufste ein grofser Teil der Basen in die wässerige Lösung gehen und die Menge der aus den Kohlenwasserstoffen mit HCl ausgezogenen Basen zu gering gefunden werden.

Der Gawalowski'schen Analyse, die unter anderem auch 0,883 Proz. unbestimmte Harzkörper und 14,636 Proz. unbestimmte Fettsäureäther, Fettsäurealkohol und Glykoside ermittelte, lagen jedenfalls völlig unbrauchbare Untersuchungsmethoden zu Grunde.

Das Gesamtergebnis meiner Creolinuntersuchung ist demnach folgendes:

	Proz.
Phenole	12,67
Kohlenwasserstoffe	44,94
Basen	2,76
Natrium	1,45
Harz	32,45
Schwefel	0,248
Chlor	0,14
Wasser (als Differenz)	5,342
	100,000

Die Phenole bestehen aus Spuren von Phenol (?), aus o-Kresol und m-Kresol in der Hauptmenge, ferner aus m-Xylenol 1. 3. 4., sowie etwas o-Xylenol.

Die Kohlenwasserstoffe werden zum kleinen Teil aus den höheren Homologen des Benzols, die von 160 bis 190° sieden, gebildet, in der Hauptmenge aber von Naphthalin, α-Methylnaphthalin, Acenaphten und Anthracen.

Die Basen gehören zum gröfsten Teil der Chinolingruppe an.

Die Phenole des Birkenholzteers.

Von Max Pfrenger.

(Eingegangen den 4. XI. 90.)

Das zu nachstehenden, auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, des verstorbenen Professors Dr. O. Jacobsen, unternommenen Untersuchungen verwendete Birkenteeröl wurde als Oleum betulini aethereum rectificatum von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig

bezogen; es stellt ein braungelbes, dünnflüssiges, lichtbrechendes Öl dar, von saurer Reaktion und dem bekannten Geruch nach russischem Juchtenleder; sein spez. Gewicht bei 15° C. ist 0,956.

Zur Darstellung des Birkenholzteerkreosots wurde das Öl zunächst von den bei der trockenen Destillation des Holzes sich bildenden Säuren durch Ausschütteln mit Sodalösung befreit und nach Trennung von derselben wiederholt mit Wasser gewaschen.

Das so von den Säuren befreite Öl wurde mehrmals mit Ätzkalilösung behandelt, indem die noch heifse, frisch bereitete Kalilauge kräftig und andauernd mit dem Öl geschüttelt wurde; es bildete sich jedesmal eine schwere, dunkelrotbraune Schicht, die im Scheidetrichter getrennt wurde. Nach sechsmaligem Ausschütteln teilte sich die gesamte Flüssigkeit in drei deutlich unterscheidbare Schichten, in eine ganz schwach gefärbte, fast nur aus Kalilauge bestehende untere Schicht, in eine dunkelrotbraun gefärbte Phenylatschicht und über dieser die hellgelb gewordene Ölschicht.

Um das der Lösung der Phenylate mechanisch beigemengte Teeröl zu entfernen, wurde die Phenylatflüssigkeit im Wasserdampfstrome destilliert, wobei eine geringe Menge sich mit Barytwasser grün färbendes Öl übergeht.

Die Phenylate wurden mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die abgeschiedenen Phenole (43,9 Proz. des in Arbeit genommenen Birkenöles) mit Wasser gewaschen und nochmals in ziemlich konzentrierter Kalilauge gelöst. Nach abermaliger Zersetzung der Phenylate mit Säure wurden die Phenole mit Äther aufgenommen, von der wässerigen Schicht getrennt und öfters mit Wasser gewaschen, schliefslich mit getrocknetem Natriumsulfat entwässert (Chlorcalcium läfst sich nicht gut zum Trocknen verwenden, da es von den Phenolen wegen seines Calciumoxydgehaltes aufgenommen wird) und der Äther abdestilliert.

Die auf diese Weise gewonnenen Phenole wurden der Destillation unterworfen. Bei 140 bis 150° ging eine milchigtrübe Flüssigkeit mit gröfseren Tropfen eines nicht unangenehm riechenden Öles über; das Thermometer stieg rasch auf 200°; bis 220° war die Hauptmenge des Öles als gelbe Flüssigkeit übergegangen, während bis 250° nur noch eine geringe Quantität von rotbrauner Farbe erhalten werden konnte. Über 250° trat unter Bildung graugelber Dämpfe Zersetzung ein; der schwarzgefärbte Rückstand nahm nach dem Erkalten eine zähflüssige Konsistenz an.

Bei der zweiten Destillation gingen von 90 bis 203° nur wenige Tropfen Wasser und Öl über. Bei 208 bis 209° wurde das Thermometer stationär, es ging fast wasserhelles Kreosot über. Bei 218 bis 225° wurden immer noch reichliche Mengen eines dunkler gefärbten Destillats erhalten, während bis 250° nur geringe Quantitäten übergingen; bei dieser Temperatur trat stets Zersetzung ein, welche eine weiter fortgesetzte Destillation verhinderte. Die Fraktionen um 200° gaben mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne, die höheren eine blauviolette Färbung. Nach mehr als zwanzigmal wiederholter fraktionierter Destillation resultierte ein fast ganz farbloses, stark lichtbrechendes Kreosot vom Siedepunkt 181 bis 225°, welches in verschiedenen Fraktionen den nachstehenden Untersuchungen unterworfen wurde.

Fraktion 181 bis 191°.

Diese Fraktion war quantitativ sehr gering und der niedrige Siedepunkt durch einen geringen Feuchtigkeitsgehalt bedingt. Bei 188° blieb die Siedetemperatur kurze Zeit konstant; die bis dahin übergegangene Menge war zur Darstellung von Derivaten zu gering. Mit Eisenchlorid entstand eine blaue Färbung, die bald violett wurde und dann verschwand. Von der bei 188 bis 191° übergehenden Menge wurde eine Verbrennung im Sauerstoffstrom ausgeführt.

0,3224 g gaben 0,9093 CO_2 = 0,2479 C und 0,2205 H_2O = 0,0245 H.

Berechnet für Kresol:	Gefunden:
C = 77,77 Proz.	76,89 Proz.
H = 7,407 „	7,59 „

Die für den Kohlenstoff gefundene Zahl ist etwas zu niedrig für Kresol; in Berücksichtigung des niederen Siedepunktes der Fraktion und des Umstandes, dafs Phenol 76,6 Proz. Kohlenstoff verlangt, darf man jedoch die Anwesenheit kleiner Mengen Karbolsäure in dieser Fraktion annehmen, wodurch sich der gefundene etwas geringere Kohlenstoffgehalt erklärt.

Fraktion 191 bis 200°.

a) Einwirkung von erhitztem Zinkstaub.

60 g wurden in einer weiten Röhre auf dem Verbrennungsofen über erhitzten Zinkstaub destilliert; das gelbgefärbte Destillat wurde noch zweimal über den Zinkstaub getrieben und dann zur Entfernung nicht

angegriffener Phenole mit Kalilauge behandelt, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium entwässert. Durch mehrfach wiederholte fraktionierte Destillation konnten farblose, angenehm riechende Flüssigkeiten erhalten werden, von denen der gröfsere Teil bei 110 bis 111° siedete, während ein verhältnismäfsig nur geringer Teil bei 152° überging. Der bei 111° siedende Anteil bestand aus Toluol, welches bei der Destillation über Zinkstaub nur aus Kresol gebildet sein kann.

Die kleinere, bei 152° übergehende Menge des Destillats bestand aus Anisol, $C_6H_5OCH_3$, welches aus dem Methyläther des Brenzkatechins, dem Guajakol, entstanden sein mufs.

b) Einwirkung von Jodmethyl.

10,8 g wurden mit 5,6 g Kalihydrat und 14,2 g Jodmethyl nebst etwas Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt; es bildeten sich zwei Schichten, von denen die obere, ölige, mit Kalilauge geschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Bei der Destillation erhielt ich eine farblose Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch, die in der Hauptmenge bei 172 bis 180° überging; eine geringere Menge siedete noch bis 200°. Bei weiterer Fraktionierung erhielt ich den bei 175° siedenden Kresolmethyläther:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases} + CH_3OH = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\OCH_3\end{cases} + H_2O.$$

Die geringere, bei etwa 200° siedende Menge zeigte nach wiederholter Rektifikation den Siedepunkt 204°, während der Brenzkatechindimethyläther bei 205,5° siedet.

Die Oxydation dieser Fraktion mit Chromsäure und Eisessig lieferte wenig befriedigende Resultate.

Fraktion 200 bis 205°.

Ein Teil dieser Fraktion wurde in Äther gelöst und mit dem anderthalbfachen Volumen konzentrierter alkoholischer Kalilauge, die vorher auf 80° erhitzt war, versetzt. Die Mischung gestand in der Kälte zu einem braunen Krystallbrei, der über Sand filtriert wurde. Es blieben lange Nadeln des Kaliumsalzes zurück, die in Wasser sehr leicht löslich waren. Die wässerige Lösung der Krystalle wurde mit Salzsäure versetzt; nach dem Absetzen der Salzlösung und dem Aufnehmen des Öles mit Äther wurde die ätherische Lösung mit getrocknetem Natriumsulfat entwässert und der Äther im Wasserbade verdampft. Es

blieb eine gelbbraune Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch zurück, die bei der Destillation farblos überging und den konstanten Siedepunkt 200 bis 201° zeigte. Sie löste sich schwer in Wasser, leicht in Essigsäure, Alkohol und Äther; ihre alkoholische Lösung gab mit Eisenchlorid smaragdgrüne Färbung. Dem Siedepunkt, dem Geruch und der Eisenchloridreaktion nach mufste der gefundene Körper der Monomethyläther des Brenzkatechins, das Guajakol, $C_6H_4\begin{cases}OH\\OCH_3\end{cases}$, sein, was durch die Resultate zweier Verbrennungen bestätigt wurde.

1. 0,2347 g gaben 0,5805 g $CO_2 = 0{,}1583$ g C und 0,1395 g $H_2O =$ 0,0155 g H;
2. 0,3204 g gaben 0,7938 g $CO_2 = 0{,}2165$ g C und 0,1944 g $H_2O =$ 0,0216 g H.

Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C = 67,742 Proz.	67,45 Proz.	67,57 Proz.
H = 6,451 „	6,604 „	6,742 „

Einwirkung von Jodmethyl.

Es wurden äquivalente Mengen dieser Fraktion, wobei das Molekulargewicht des Guajakols zu Grunde gelegt wurde, von Jodmethyl und Ätzkali mit etwas Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohre auf 150° erhitzt; es bildeten sich zwei Schichten, von denen die ölige, nachdem sie mit Kalilauge, dann mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet, bei 172° zu sieden begann. Das Destillat, farblos, lichtbrechend und von angenehmem Geruch, liefs sich nach wiederholter Fraktionierung in einen bei 175 bis 176° und einen bei 205° siedenden Teil zerlegen. Letzteres ist aber der Siedepunkt des aus dem Guajakol entstandenen Brenzkatechindimethyläthers:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\OCH_3\end{cases} + CH_3J = C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\end{cases} + HJ.$$

Der bei 175 bis 176° siedende quantitativ geringe Teil charakterisierte sich als Kresolmethyläther, der schon aus den unter 200° siedenden Phenolen dargestellt wurde.

Fraktion 206 bis 211°.

Einwirkung von schmelzendem Kali.

5 g wurden mit 25 g Ätzkali 4 Stunden lang geschmolzen, bis die Masse homogen geworden war. Die Schmelze, nach

dem Erkalten mit wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt, wurde mit Äther ausgeschüttelt und aus der ätherischen Lösung die Säuren mit kohlensaurem Ammonium aufgenommen. Der überstehende, die nicht angegriffenen Phenole enthaltende Äther wurde von der wässerigen Schicht getrennt, diese durch Abdampfen auf ein kleines Volumen gebracht und mit Salzsäure zersetzt; es fielen weifsliche Flocken aus, die mit Äther der Salzlösung entzogen wurden. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde das Säuregemisch der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, das Destillat mit Äther ausgezogen und nach dem Verdunsten desselben der Rückstand in heifsem Wasser gelöst. Beim Erkalten schieden sich lange Nadeln aus, die mit Eisenchlorid eine tiefblauviolette Färbung gaben. Durch wiederholtes Umkrystallisieren gelang es nicht, einen einheitlichen Körper abzuscheiden, da der Schmelzpunkt zwischen 110° und 116° schwankte.

Im Destillationsgefäfse blieb eine braune, krystallinische Masse zurück, die nach häufigem Umkrystallisieren bei 282° schmolz. Mit Eisenchlorid gab die Säure eine tiefkirschrote Färbung, die nicht im geringsten in Violett überspielte. Die Säure mufs identisch mit der von O. Jacobsen aus 1.3.4 Xylenol erhaltenen Oxyisophthalsäure sein.

Fraktion 218 bis 224°.

Gleiche Volumina dieser Fraktion und Äther wurden mit dem doppelten Volumen ganz konzentrierter alkoholischer Kalilauge zusammengegeben. Die Flüssigkeit gestand nach wenigen Minuten zur festen Masse und wurde noch einige Zeit in Eiswasser gestellt. Die scharf abgepreifste Krystallmasse zeigte lange, weifse, glänzende Nadeln. Diese wurden in Alkohol gelöst und mit Schwefelsäure zersetzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde das Öl mit Wasser gewaschen, getrocknet und schliefslich der Destillation unterworfen: es resultierte eine in Wasser untersinkende, ölige, farblose Flüssigkeit mit starkem Lichtbrechungsvermögen und vanilleartigem Geruch; ihre alkoholische Lösung wurde mit Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt; der Siedepunkt lag bei 219°.

Die Reaktionen sowie der Siedepunkt weisen auf Kreosol, den Methyläther des Homobrenzkatechins hin, und wurde diese Annahme durch die Verbrennnung bestätigt.

0,2958 g gaben 0,7513 g CO_2 = 0,2049 C und 0,1953 g H_2O = 0,0217 H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,565 Proz.	69,27 Proz.
H = 7,246 „	7,33 „

Die Bestandteile des Birkenholzkreosots sind nach diesen Untersuchungen: Spuren von Phenol, Kresol, Guajakol, Xylenol 1 . 3 . 4. und Kreosol 1 . 3 . 4. Die Hauptmenge wird von Guajakol und Kreosol gebildet, dann folgt quantitativ absteigend Kresol und Xylenol, während Phenol nur vermutet werden kann. Wir begegnen auch in diesem Kreosot, wie in dem von Buchenholz, zweien Reihen homologer Phenole:

C_6H_5OH	—
$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\OH\end{cases}$
$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\OH\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OCH_3\\OH\end{cases}$

deren Mengen wohl je nach der Beschaffenheit des Holzes und der Destillationsverfahren verschieden sein werden.

Aus dem Vergleich mit den Resultaten der eine lange Reihe von Jahren fortgesetzten Untersuchungen über Buchenholzkreosot ergiebt sich die völlige Übereinstimmung der beiden Kreosote. Über die quantitativen Verhältnisse läfst sich leider kein Vergleich anstellen, da zu den Untersuchungen über Buchenholzkreosot meist reines Kreosot genommen wurde und auch sonst Zahlenverhältnisse darüber fehlen.

Verzeichnis

über Band 228 des Archivs der Pharmacie (Jahrgang 1890).

I. Autorenverzeichnis.

B.

Beckurts, H. Verbindungen der Alkaloide mit Ferrocyanwasserstoffsäure 347.
— Wertbestimmung der Semina Strychni und deren Präparate 330.
— Zur Kenntnis des Brucins 326.
— Zur Kenntnis des Strychnins 313.
— Siehe Holst, B. u. Beckurts, H.
Bertram, J. u. Gildemeister, F. Kessoöl 483.

D.

Danckwortt, W. Derivate des Morphins 572.
Drewes, D. siehe Otto, R. und Drewes, D.

F.

Finselbach, W. Anordnung der Saftschläuche in den Umbelliferen 493.
Flückiger, F. A. Gegenwärtiger Stand unserer Kenntnis des Curare 78.
— Über das Suberin und die Zellen des Korkes 690.
— Zur Kenntnis der weifsen Seifenwurzel 192.

G.

Gaze, R. Berberin u. Hydroberberin 604.
Gildemeister, E. s. Bertram, J. und Gildemeister, E.
Groenewald, E. Aloïn der Barbados, Curaçao und Natal-Aloë 115.
Groos, A. Verbindungen des Pyridins mit Quecksilbersalzen 73.

H.

Hartwich, C. Orlean 415.
— Schleimzellen d. Salepknollen 563.
Hesse, O. Notiz über Papaver Rhoeas 7.
Holst, B. und Beckurts, H. Wertbestimmung der Semina Strychni und deren Präparate 330.

J.

Jassoy, A. Ostruthin 544.

K.

Kassner, G. Bestimmung der Superoxyde der alkalischen Erden 432.
— Drei neue Bleiverbindungen 109.
— Mafsanalytische Bestimmung des roten Blutlaugensalzes 182.
— Oxyde des Bleies 171.
Kauder, E. Seltene Opiumbasen; Tritopin, ein neues Opiumalkaloid 419.
Kerstein, W. u. Schmidt, E. Über Berberisalkaloide (Hydrastin) 49.
Keutgen, C. H. Einwirkung von Schwefel auf Glycerin 1.

Kliche, Th. Angebliche Oxysulfurete des Kupfers 374.
Köhler, O. Beiträge zur chemischen Kenntnis der Myrrhe 291.
Kwasnik, W. Calciumplumbat und seine Verwertung zur Aschenbestimmung 178.
Kyritz, G. M. Säurederivate des Ortho-Amidochinolins 362.

L.

Landsberg, M. Ätherisches Öl von Daucus Carota 85.

M.

Massute, F. Bestandteile von Quassia amara L. u. Picraena excelsa Linds. 147.

O.

Otto, R. und Drewes, D. Doppelsalz v. Chlormagnesium und Chlorblei 495.
Otto, R. u. Otto, W. Bildung von Estern und Anhydriden mittels Chlorkohlensäureäthyläther 499.

P.

Pieszczek, E. Chemische Untersuchung der Rinde von Nerium Oleander 352.
Pfrenger, M. Bestandteile des Creolin-Pearson 701.
— Phenole des Birkenholzteers 713.
Plugge, P. C. Salpetrige Säure haltiges Quecksilbernitrat als Reagens auf aromatische Körper mit einer Gruppe OH am Benzolkern 9.
— Nachtrag zu pag. 20, Filicin 48.

S.

Salzberger, G. Alkaloide der weifsen Nieswurz (Veratrum album) 462.
Schaer, E. Beiträge zur forensischen Chemie u. Mikroskopie 257.
— Mikroskop. Erkennung von Secale cornutum 257.
— Farbstoffnachweis bei Secale cornutum 265.
Schaer, E. Verwertung des Chloralhydrats zur Prüfung auf Secale cornutum 270.
— Über glykosid- und alkaloidartige Reaktionen 274.
Schmidt, E. Bestandteile der Wurzel von Scopolia atropoïdes 435.
— Über Berberisalkaloide 217, 596.
— Siehe Kerstein, W. u. Schmidt, E.
— Siehe Selle, F. u. Schmidt, E.
— Siehe Weiss, J. u. Schmidt, E.
Schmidt, E. und Kerstein, W. Berberisalkaloïde (Hydrastin) 49.
Schmidt, E. u. Selle, F. Papaveraceenalkaloide; Alkaloide der Wurzeln von Stylophoron diphyllum 96.
Schmidt, E. u. Weiss, J. α- u. β-Homobetaïn 186.
Schmidt, E. und Wernecke, M. Coffeïdin 516.
Schmidt, F. Alkylhydrastine und deren Derivate 221.
Schreiber, H. Berberinabkömmlinge 604, 625, 642.
Selle, F. Papaveraceenalkaloide 441.
Siehe Schmidt, E. u. Selle, F.
Siebert, C. Bestandteile d. Scopolia atropoïdes 139.
— Bestandteile v. Anisodus luridus 145.
Stubbe, Ch. F. Berberinabkömmlinge 604, 616, 626, 629.

T.

Thümmel, K. Untersuchung des Rindermarkes (Medullinsäure?) 280.
Tschirch, A. Anbau der Arzneipflanzen in Deutschland 668.
— Indische Fragmente 203.

W.

Weiss, J. u. Schmidt, E. α- u. β-Homobetaïn 186.
Wernecke, M. und Schmidt, E. Coffeïdin 516.
Woy, E. F. R. Ätherisches Öl der Massoyrinde 22.
— Terpen der Massoyrinde 687.

II. Sachverzeichnis.

A.

Acenaphten aus Creolin 707.
Acetonberberin 598, 607.
Acet-Ortho-Amidochinolin 366.
Acetylaloïne 123, 131, 137.
Acetylchlorid, Einwirkung auf Apomorphin 590.
— Einwirkung auf Oxydimorphin 586.
Acetylderivate des Morphins 573.
Acetylostruthin 550.
Ätherisches Öl der Massoyrinde 22.
— von Daucus Carota 85. Terpen 87. Bromid des Terpens 88. Einwirkung von HCl auf das Terpen 88. Darstellung von Cymol 89. Invertierung des Terpens 90. Die höher siedenden Anteile 92.
Äthylen durch Einwirkung von S. auf Glycerin 1.
Äthylenbromid, Verhalten gegen Berberin 627.
Äthylenchlorid, Verhalten gegen Berberin 627.
Äthylhydrastin 71, 253. Äthylhydrastinplatinchlorid 72.
Äthylhydrastinhydrat 253.
Äthylhydrastinhydratplatinchlorid 254.
Äthylhydroberberin 654. Verhalten gegen Jodäthyl 657. Reaktionen 656.
Äthylhydroberberingoldchlorid 655.
Äthylhydroberberinplatinchlorid 657.
Äthyljodid, Verhalten gegen Berberin 628, 629; gegen Hydroberberin 648.
Alkalische Erden, Bestimmung der Superoxyde 432.
Alkaloidartige Reaktionen indifferenter Drogen 274.
Alkaloide der weifsen Nieswurz (Veratrum album) 462.
— der Wurzeln von Stylophoron diphyllum 96.
— Verbindungen mit Ferrocyanwasserstoffsäure 347.
Alkaloid II aus Chelidonium 449.
— III aus Chelidonium 443.
— V aus Chlelidonium (Protopin?) 456.
Alkoholberberin 626.
Alkylhydrastine und deren Derivate 221.
Allylmerkaptan 2.
— durch Reduktion von Diallylhexasulfid 3.
Allylsulfid durch Reduktion von Diallylhexasulfid 3.
— durch Reduktion von Allylsulfoxyd 4.
Allylsulfoxyd durch Oxydation von Diallylhexasulfid 4.
Aloïn aus Barbadosaloë 115. Darstellung 116. Bromaloïne 121. Acetylaloïne 123. Tribromacetylaloïne 126. Benzoylderivate 127. Methoxylbestimmung 128.
— aus Curaçaoaloë 128. Bromaloïn 130. Acetylderivate 131. Acetylderivate des Tribromaloïns 132.
— aus Natalaloë 133. Acetylderivat 137, Methoxylbestimmung 138.
Ameisensäure, gegen Chlorkohlensäureäthyläther 500.
Amidobromstrychnin 321.
— salzsaures 322.
Amidobromstrychninplatinchlorid 322.
Amidochinolin, Orth'o-, Säurederivate 362.
— Darstellung 364.
Amyljodid, Verhalten gegen Berberin 630.
Anbau der Arzneigewächse in Deutschland 663.
Anhydride und Ester, Bildung mittels Chlorkohlensäureäthyläther 499.
Anisodus luridus, Bestandteile 145.
Anordnung der Saftschläuche der Umbelliferen 493.
Anthracen aus Creolin 708.
Aromatische Säuren, einbasische, gegen Chlorkohlensäureäthyläther 508.
Arzneigewächse, Anbau in Deutschland 663.
Aschenbestimmung von Vegetabilien etc. mittels Calciumplumbat 178.
Atropinferrocyanat, saures 349.

B.

Barythydrat, Verhalten gegen Coffeïdinsulfat 535.
Barytverfahren zur Darstellung der Alkaloide der weifsen Nieswurz 466.
Baryum, bleisaures 110.
Baryumphloionat 695.
Baryumsuberinat 696.
Basen des Creolins 708.
Beiträge zur forensischen Chemie und Mikroskopie 257.
Benzoesäure, Verhalten gegen Chlorkohlensäureäthyläther 508.
Benzoylchlorid, Einwirkung auf Morphin 581.
Benzoyleugenol 43.
Benzoyleugenoldibromid 44.
Benzoylostruthin 552.
Berberin, Beziehung zum Hydroberberin 599; Beziehung zu Narkotin und Hydrastin 602.
— Reindarstellung 604. Aus Acetonberberin 609. Aus Berberinsulfat 616. Methoxylbestimmungen 616. Perbromid 620. Berberindibromid, bromwasserstoffsaures 620. Berberintetrabromid, bromwasserstoffsaures 621.
— Verhalten gegen Schwefelammonium 631.
Berberinamyljodid 630.
Berberinäthyljodid 628, 629.
Berberinhexasulfid 632.
Berberinpentasulfid 634.
Berberinpolysulfide 631.
Berberinsulfat gegen Brom 619; gegen Schwefelammonium 631.
Berberintetrasulfid 632.
Berberisalkaloide 49, 217, 596.
Bernsteinsäure, Verhalten gegen Chlorkohlensäureäthyläther 512.
Bestandteile des Creolin-Pearson 701. Quantitative Bestimmung derselben 709.
— der Wurzel von Scopolia atropoïdes 435.
Bestimmung der Superoxyde der alkalischen Erden 432.
Betaïn aus Scopolia atropoïdes 144.
Bildung von Estern und Anhydriden mittels Chlorkohlensäureäthyläther 499.
Blei, Oxyde 171.
Bleisäure 173.
Bleisuperoxyd 176.
Bleiverbindungen, dreineue 109.
Blutlaugensalz, mafsanalytische Bestimmung des roten 182.
Brom, Einwirkung auf Berberinsulfat 619.
— Einwirkung auf Hydroberberin 658.
— Verhalten gegen Coffeïdinsulfat 533.
— Verhalten gegen Diacetylmorphin 580.
Bromaloïne 121, 130.
Bromderivate des Safrols 37.
Bromid des Massoyrindenölterpens 26.
Bromierung des Ostruthins 557.
Bromoformberberin 622.
Bromstrychnindibromid 322.
Bromwasserstoffadditionsprodukt des Massoyens 30.
Brucin, zur Kenntnis des 326.
Brucinferrocyanat, saures 352.

C.

Calcium, bleisaures 113.
Calciumplumbat, Verwertung zur Aschenbestimmung von Vegetabilien 178.
Cannadin 598.
Carbolsäure im Birkenholzteer 715.
Cerin 692.
Chelidonin, Analysen 97. Darstellung aus Stylophoron diphyllum 98. Eigenschaften 100. Salze 102. Krystallform 105. Wirkung 106. Methoxylbestimmung 107. Anderweitige Alkaloide 107.
Chinidinferrocyanat, saures 350.
Chininferrocyanat, saures 349.
Chinolyl-Phthalimid 369.
Chloralhydrat zum Nachweise des Mutterkorns 270.
Chlorblei, Doppelsalz mit Chlormagnesium 495.
Chlorid des Massoyrindenölterpens 27.
Chlorkohlensäureäthyläther, Bildung von Estern und Anhydriden mittels 499.
Chlorkohlensäureäther, Verhalten gegen einbas. Fettsäuren

500; gegen Ameisensäure 500; gegen Essigsäure 506; gegen Propionsäure 506; gegen Isovaleriansäure 507; gegen Stearinsäure 507; gegen einbas. arom. Säuren 508; gegen Benzoesäure 508; gegen Metatoluylsäure 510; gegen Phenylessigsäure 511; gegen zweibas. Säuren der Methanreihe 512; gegen Oxalsäure 511; gegen Bernsteinsäure 511; gegen zweibas. arom. Säuren 514; gegen Orthophthalsäure 514; gegen Salicylsäure 515.

Chlormagnesium, Doppelsalz mit Chlorblei 495.

Chloroformberberin 599, 623. Krystallform 624.

Chlorwasserstoffadditionsprodukte des Massoyrindenölterpens 29.

Cholin aus Scopolia atropoïdes 144.

Cinchonidinferrocyanat, saures 350.

Cinchoninferrocyanat, saures 350.

Cinnamomum Piamnis, N. v. E. 23.

Cinnamomum Burmanni, Blume 23.

Cocaïnferrocyanat, saures 350.

Coffeïdin 516, 521. Darstellung 518. Verhalten gegen Jodalkyle 539. Konstitution 542.

Coffeïdinhydrochlorid 523.

Coffeïdinhydrojodid 522. Krystallographie 523.

Coffeïdinnitrat 524.

Coffeïdinsulfat 519. Krystallographie 520.

— Verhalten gegen Goldchlorid 526; gegen Salpetersäure 527; gegen Kaliumdichromat und Schwefelsäure 529; Oxydation mit Brom 533; mit Salzsäure und Kaliumchlorat 534; Verhalten gegen Barythydrat 535; gegen Salzsäure 537.

Coffeïdinplatinchlorid 524. Krystallographie 526.

Coniinferrocyanat, saures 351.

Cortex Massoy 23.

Creolin-Pearson, Bestandteile 701.

Cryptopin, Unterschied von Protopin 424.

Curare, Gegenwärtiger Stand unserer Kenntnis 78.

Curarin 82.

Curin 83.

Cymol aus dem Terpen des Massoyrindenöles 33.

D.

Daucus Carota, ätherisches Öl der 85.

Derivate des Morphins 572.

Diacetylmorphin 573. Platinsalz 575. Goldzalz 575. Verhalten gegen Salpetersäure 580; gegen Brom 580.

Diallylhexasulfid, durch Einwirkung von S auf Glycerin 2.

— Verhalten bei der Reduktion 3.

— Verhalten bei der Oxydation 4.

— Quecksilber u. Platinverbindung 6.

Dibenzoylmorphin 581. Eigenschaften 585. Reaktionen 585.

Dibenzoylmorphinplatinchlorid 583.

Dibrombrucin 327.

Dichlorbrucin 329.

Dichloroformberberin 599, 625.

Dimethylcoffeïdin 541.

Dimethylcoffeïdinhydrojodid 541.

Dipenten aus dem Terpen des Massoyrindenöl 32.

Doppelsalz aus Chlormagnesium und Chlorblei 495.

Dorema ammoniacum Don 493.

E.

Entstehung des Schleims der Salepknollen 565.

Essigsäure gegen Chlorkohlensäureäthyläther 506.

Essigsaures Tritopin 429.

Ester und Anhydride, Bildung mittels Chlorkohlensäureäthyläther 499.

Eugenol als Bestandteil des Massoyrindenöles 42.

Eugenoläthyläther 44.

Eugenoläthyläthertribomid 45.

Extractum Strychni, Alkaloidbestimmung 339.

F.

Fett als Einlagerung im Kork 699.
Ferrocyanwasserstoffsäure, Verbindungen mit Alkaloiden 347.
Fettsäuren des Rindermarkes 284.
— Esterifizierung mittels Chlorkohlensäureäthyläther 500.

G.

Glycerin, Verh. gegen Schwefel 1.
— aus Kork 692, 696.
Glyceride des Rindermarkes 281.
Glykosid aus Nerium Oleander 356.
Glykosidartige Reaktionen indifferenter Drogen 274.
Goldchlorid, Verhalten gegen Coffeïdinsulfat 526.
Guajakol aus Birkenholzteer 717.

H.

Harzseife des Creolins 708.
Hemipinsäure 602.
—. Vergleich mit Isohemipinsäure 60.
Herba Cardui benedicti, Reaktionen 274.
α-Homobetaïn 187.
α-Homobetaïngoldchlorid 188.
α-Homobetaïnplatinchlorid 188.
β-Homobetaïn 189. Platinchlorid 191. Goldchlorid 191.
α- u. β-Homobetaïn 186.
α-Homochelidonin 449. Reaktionen 452. Krystallographie 453. Methoxylbestimmung 455.
— Platinchlorid 454.
— Goldchlorid 454.
— salzsaures 455.
β-Homochelidonin 443. Reaktionen 444. Methoxylbestimmung 447.
— salzsaures 445.
— Platinchlorid 446.
— Goldchlorid 447.
Hydrastin 49. Hydrastinhydrochlorid 53. Hydrastinhydrobomid 54. Hydrastinhydrojodid 54. Hydrastinsulfat 55. Hydrastingoldchlorid 55. Verhalten gegen verd. Schwefelsäure 63. Destillation im H-Strom 63. Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid 65. Verhalten geg. Jod 67.
Hydrastin, Verhalten gegen salpetrige Säure 232.
— Verhalten gegen Methylenjodid 255.
— Beziehung zum Berberin 602.
Hydrastinferrocyanat, saures 351.
Hydrastinin 56.
Hydrastinmethylammoniumhydroxyd 225.
Hydrastinmethylchlorid 223.
Hydrastinmethyljodid 223.
Hydrastinmethylgoldchlorid 224.
Hydrastinmethylplatinchlorid 224.
Hydrastoninjodid 68. Hydrastoninchlorid 69. Hydrastoninplatinchlorid 69. Hydrastoningoldchlorid 69. Hydrastoninquecksilberchlorid 70.
Hydrastsäure 603.
Hydroberberin 636. Krystallform 637. Methoxylbestimmungen 639. Verhalten gegen Jodmethyl 639. Reaktionen 656. Verhalten gegen Brom 658.
Hydroberberinäthylammoniumhydroxyd 652. Reaktionen 656.
Hydroberberinäthylgoldchlorid 651.
Hydroberberinäthyljodid 648. Verhalten gegen Kalilauge 649; gegen Silberoxyd 652.
Hydroberberinäthylnitrat 650.
Hydroberberinäthylplatinchlorid 651.
Hydroberberinäthylchlorid 649.
Hydroberberinmethylammoniumhydroxyd 643. Reaktionen 656.
Hydroberberinmethylchlorid 640.
Hydroberberinmethylgoldchlorid 641.
Hydroberberinmethyljodid 639. Verhalten gegen Kalilauge 642; gegen Silberoxyd 643.
Hydroberberinmethylplatinchlorid 642.
Hydroberberinnitrat 641.

I.

Indische Fragmente 203.
Isobutyrylostruthin 551.
Isovaleriansäure, Verhalten gegen Chlorkohlensäureäthyläther 507.

J.

Jervin 478.
— salzsaures 479.
— salpetersaures 480.
Jervingoldchlorid 480.
Jervinplatinchlorid 481.
Jodäthyl gegen Äthylhydroberberin 657.
— gegen Hydroberberin 648.
Jodalkyle gegen Coffeïdin 539.
Jodmethyl gegen Hydroberberin 639.
Jodwasserstoffadditionsprodukt des Massoyrindenölterpens 31.

K.

Kaliumchlorat und Salzsäure gegen Coffeïdinsulfat 534.
Kaliumdichromat und Schwefelsäure gegen Coffeïdinsulfat 529.
Kaliumphellonat 694.
Kaliumphloionat 695.
Kaliumsuberinat 696.
Kalk, bleisaurer 113.
Kessoöl 483. Bestandteile 492.
Kessylacetat 490.
Kessylalkohol 488. Krystallographie 489. Oxydation 491.
Körper, fluorescierender, aus Nerium Oleander 361.
— wachsartiger, aus Nerium Oleander 355.
Kohlenwasserstoffe aus Creolin 701.
Kork 690.
o-Kresol aus Creolin 703.
m-Kresol aus Creolin 704.
p-Kresol aus Creolin 704.
Kresol aus Birkenholzteer 715.
Kupfer, angebliche Oxysulfurete 374.

L.

Laudanin 420.
Laudanosin 422.

M.

Magnesiumphloïonat 695.
Maßanalytische Bestimmung des roten Blutlaugensalzes 182.
Massoya aromatica 23.
Massoyrinde, Über das ätherische Öl der 22. Herkunft 23. Das Rohöl 24. Terpen des Massoyrindenöls 25, 687. Bromid des Terpens 26. Chlorid 27. Nitrosochlorid 28. Nitrosochloridhydrochlorid 28. Chlorwasserstoffadditionsprodukte des Terpens 29. Bromwasserstoffadditionsprodukte des Terpens 30. Jodwasserstoffadditionsprodukte des Terpens 31. Invertierung des Terpens 32. Cymol aus dem Terpen 33. Safrol als Bestandteil des Massoyrindenöles 35. Bromderivate des Safrols 37. Eugenol als Bestandteil des Massoyrindenöles 42. Benzoyleugenol 43. Eugenoläthyläther 44. Sonstige Bestandteile 45.
Medullinsäure 280, 290.
Mennige 173.
Metableisäure 175.
Metaphosphorsäureverfahren zur Darstellung der Alkaloide der weißen Nieswurz 468.
Metatoluylsäure, Verhalten gegen Chlorkohlensäureäthyläther 510.
Methanreihe, Verhalten der zweibasischen Säuren gegen Chlorkohlensäureäthyläther 511.
Methylcoffeïdin 539.
Methylcoffeïdinplatinchlorid 540.
Methylenjodid, Einwirkung auf Hydrastin 255.
Methylhydrastin 226; Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure 233.
— — mit Salpetersäure 235.
— 226.
Methylhydrastinplatinchlorid 227.
Methylhydrastingoldchlorid 228.
— saures Sulfat 229.
— neutrales Sulfat 229.
— salzsaures 230.
— salpetersaures 231.
Methylhydrastinalkoholat 243.
— salpetersaures 245.
Methylhydrastinalkoholatplatinchlorid 244.

Methylhydrastinhydrat 247.
— Einwirkung von Methyljodid 252.
— salzsaures 251.
Methylhydrastinhydrat-platinchlorid 250.
Methylhydrastinmethylammoniumhydroxyd, Verhalten beim Erhitzen auf 160° 238.
Methylhydrastinmethyljodid 231.
— Verhalten gegen konz. Kalilauge 239.
Methylhydroberberin 597, 638, 645. Reaktionen 656.
Methylhydroberberingoldchlorid 647.
Methylhydroberberinsulfat 646.
Methyljodid, Einwirkung auf Hydroberberin 639.
Monoacetylapomorphin 591. Platinsalz 591, 593. Hydrochlorid 591. Goldsalz 594. Reaktionen 595.
α-Monoacetylmorphin 576.
β-Monoacetylmorphin 578.
γ-Monoacetylmorphin 579.
α-Monobromstrychnin 315.
— salzsaures 316.
— bromwasserstoffsaures 317.
— salpetersaures 317.
— schwefelsaures 317.
α-Monobromstrychninmethyljodid 318.
α-Monobromstrychninmethylammoniumhydroxyd 318.
Mononitrobromstrychnin 319.
— bromwasserstoffsaures 320.
— chlorwasserstoffsaures 321.
Mononitrobromstrychninplatinchlorid 321.
Morphin, Derivate 572. Acetylderivate 573. Verhalten gegen Benzoylchlorid 581.
— kein Bestandteil von Papaver Rhoeas 7.
Morphinferrocyanat, saures 351.
Mutterkorn, Nachweis mittels Chloralhydrat in Kombination mit der Hoffmann-Kandel'schen Methode 270.
Mydriatica aus Scopolia atropoïdes 141, 436.
Myrrhe, Beiträge zur chemischen Kenntnis der 291.
Myrrhenöl, ätherisches 308.

N.

Naphtalin aus Creolin 707.
Narceïnferrocyanat, saures 351.
Narkotin, Verhalten gegen Oxydationsmittel 56. Oxydation mit Chromsäure 57. Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung 58. Mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung 62. Destillation im H-Strom 63. Beziehung zum Berberin 602.
Narkotinferrocyanat, saures 351.
Neriantin 354.
Neriin 354, 359.
Nerium Oleander, Untersuchung der Rinde 352. Flüssiges Fett 355. Wachsartiger Körper 355. Glykosid 356. Rosaginin 358. Neriin 359. Fluorescierender Körper 361.
Nitrosochlorid d. Massoyrindenölterpens 28.
Nitrosochloridhydrochlorid 28.

O.

Oleandrin 353.
Opiumbasen, seltene 419.
Orlean 415.
Orthoamidochinolin, Säurederivate 362.
— Einwirkung von Schwefelsäure und Pyroschwefelsäure 372.
Orthobleisäure 173.
Orthophtalsäure, Verhalten gegen Chlorkohlensäureäthyläther 514.
Ostruthin 544. Darstellung und Eigenschaften 546. Bromierung 557. Einwirkung von Salpetersäure 560. Konstitution 561.
—, salzsaures 553.
Oxalsäure, Verhalten gegen Chlorkohlensäureäthyläther 511.
Oxydation des Coffeïdinsulfats mit Salpetersäure 527; mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure 529; mit Brom 533; mit Salzsäure und Kaliumchlorat 534.
— des Kessylalkohols 491.
Oxyde des Bleies 171.

Oxydimorphin, Verhalten gegen Acetylchlorid 586.
Oxysulfurete, angebliche, des Kupfers 374.

P.

Papaver Rhoeas, Notiz über 7.
Papaveraceenalkaloide 96. 441. 572.
Pasta Guarana, Reaktionen 274.
Perbromid des Hydroberberins 658; Verhalten gegen Kalilauge 661.
Phellonsäure 691, 693. Reaktion mit Jod und Schwefelsäure 696.
Phellonsaures Kalium 694.
Phenole des Birkenholzteers 713.
Phenole des Creolin Pearson 701.
Phenylessigsäure, Verhalten gegen Chlorkohlensäureäthyläther 511.
Phloïonsäure 693, 695. Salze 695.
Phthalylorthoamidochinolin 369.
Phytosterin der Hydrastiswurzel 72.
— aus Scopolia atropoïdes, Scopolia japonica und Atropa Belladonna 440.
Picraena excelsa, Bestandteile 147.
Picrasmin 160, 163.
Picrasminsäure 167.
Pilocarpinferrocyanat, saures 351.
Plumbate 173.
Propionsäure gegen Chlorkohlensäureäthyläther 506.
Propionylostruthin 551.
Protopin 423, 456.
— Unterschied von Cryptopin 424.
Protoveratridin 473.
Protoveratridinplatinchlorid 475.
Protoveratrin 470.
Protoveratringoldchlorid 472.
Pseudojervin 476.
Pseudojervingoldchlorid 477.
Pseudomorphin 590.
Pyridin, Verbindungen mit Quecksilbersalzen 73. Dampfspannung desselben und einiger seiner Doppelverbindungen 77.

Q.

Quassia amara, Bestandteile 147.
Quassid 149.
Quassiin 147, 160.
Quassiinsäure 151.
Quecksilbersalze, Verbindungen mit Pyridin 73. Quecksilberjodidpyridin 74. Quecksilberbromidpyridin 75. Dampfspannungen des Pyridins und einiger Quecksilberdoppelverbindungen 77.
Quercus Suber 698.

R.

Reaktionen, glykosid- u. alkaloidartige, relativ indifferenter Drogen 274.
Rindermark 280.
— Glyceride desselben 281.
— Fettsäuren desselben 284.
Rosaginin 358.
Rubijervin 481.

S.

Säurederivate des Ortho-Amidochinolins 362.
Säuren der aromatischen Reihe, einbasische gegen Chlorkohlensäureäthyläther 508; zweibasische 514.
Säuren der Fettreihe gegen Chlorkohlensäureäthyläther 500.
Säuren der Methanreihe, zweibasische, gegen Chlorkohlensäureäthyläther 511
Safrol als Bestandteil des Massoyrindenöles 35.
Saftschläuche der Umbelliferen 493.
Salepknollen, Schleimzellen derselben 563.
Salicylsäure, Verhalten gegen Chlorkohlensäureäthyläther 515.
— aus den Phenolen des Creolin-Pearson 703.
Salpetersäure, Einwirkung auf Diacetylmorphin 580.
— Einwirkung auf Ostruthin 560.
— gegen Coffeïdinsulfat 527.
Salpetrige Säure haltiges Quecksilbernitrat als Reagens auf aromat. Körper mit einer Gruppe OH am Benzolkern 9. Geschichtliches 9. Hydroxylfreie Benzolderivate geben die Reaktion nicht, oder erst nach vorhergehen-

der Umsetzung in hydroxylhaltige Derivate 18. Benzolderivate mit einer Hydroxylgruppe am Kern geben die Reaktion 19. Stellung der OH-Gruppe zu anderen Seitenketten scheint keinen Einfluſs auf die Reaktion zu haben 20. Natur und Zusammensetzung des roten Stoffes, der bei der Reaktion auftritt 20. Monoxyaromatische Derivate anderer Reihen 21.
Salzsäure und Kaliumchlorat gegen Coffeïdinsulfat 534.
Salzsäure, Verhalten gegen Coffeïdinsulfat 537.
Schleim der Salepknollen, Entstehung 565.
Schleimzellen der Salepknollen 563.
Schwefel, Einwirkung auf Glycerin 1. Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd und Äthylen als gasfg. Einwirkungsprodukte 1. Allylmerkaptan 2. Diallylhexasulfid 2. Diallylhexasulfid liefert bei der Reduktion mit nascierendem H Allylmerkaptan und Allylsulfid 3, bei der Oxydation mit HNO_3 Allylsulfoxyd, welches durch Reduktion in Allylsulfid übergeht 4. Quecksilber- und Platinverbindungen des Diallylhexasulfids 6.
Schwefelsäure, Einwirkung auf Kupfer 402.
Schwefelsäure und Kaliumdichromat gegen Coffeïdinsulfat 529.
Scopoletin 143, 437.
Scopolia atropoïdes, Bestandteile 139, 435. Mydriatica 141. Scopoletin 143. Betaïn 144. Cholin 144.
Scopolia japonica 139.
Secale cornutum, mikroskopische Erkennung im Mageninhalt 257.
— Farbstoffnachweis aus Mageninhalt 265.
— Nachweis mit Hilfe von Chloralhydrat in Kombination mit der Hoffmann-Kandelschen Methode 270.
Seifenwurzel, weifse 192.
Semina Strychni, Wertbestimmung derselben und der Präparate daraus 330.
Silberphloionat 695.
Silbersuberinat 696.
Sparteïnferrocyanat, saures 351.
Stearinsäure, Verhalten gegen Chlorkohlensaureäthyläther 507.
Stickstofffreier Körper aus Methylhydrastinmethyljodid 240.
— Oxydation desselben mit Chamäleon 241.
Strontium, bleisaures 112.
Stylophorin-Chelidonin 96.
Stylophoron diphyllum, Alkaloide der Wurzeln 96.
Strychnin, Zur Kenntnis des 313.
Strychninferrocyanat, saures 351.
Strychnos nux vomica 203.
Strychnossamen 337.
Suberin 690.
Suberinsäure 693, 695. Salze 696.
Superoxyde der alkalischen Erden, Bestimmung 432.

T.

Terpen des ätherischen Öles von Daucus Carota 87. Bromid des Terpens 88. Einwirkung von HCl auf das Terpen 88. Darstellung von Cymol aus dem Terpen 89. Invertierung des Terpens 90.
Terpen des Massoyrindenöles 25, 687.
— Tetrabromid 26. Tetrachlorid 27. Nitrosochlorid 28. Nitrosochloridhydrochlorid 28. Dihydrochlorid 29. Monohydrochlorid 30. Bromwasserstoffadditionsprodukte 30. Jodwasserstoffadditionsprodukte 31. Invertierung 32.
Tetraacetyloxydimorphin 587. Hydrochlorid 588. Platinsalz 588. Reaktionen 589.
Tinctura Strychni, Alkaloïdbestimmung 339.
Tribenzoylmorphin 581.
Tribromacetylaloïne 126, 132.
Trimethylamin aus Methylhydrastinmethyljodid 240.

Tritopin 419, 424, bromwasserstoffsaures 428, essigsaures 429, jodwasserstoffsaures 428, salpetersaures 429, salzsaures 427, saures oxalsaures 429, schwefelsaures 429.
Tritopingoldchlorid 428.
Tritopinplatinchlorid 428.

U.

Ulmus campestris, var. suberosa 698.
Umbelliferen, Anordnung der Saftschläuche 493.
Upasin 82.

W.

Wachsartiger Körper aus Nerium Oleander 355.
Wertbestimmung der Semina Strychni und deren Präparate 330.

X.

Xylenol aus Birkenholzteer 718.
Xylenole aus Creolin 704.

Z.

Zellen des Korkes 690.
Zweibasische Säuren der Methanreihe, Verhalten gegen Chlorkohlensäureäthyläther 511.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

Verlag von **August Hirschwald** in Berlin.

Soeben ist erschienen:

Hygienische Rundschau.

Herausgegeben
von

Dr. Carl Fraenkel, und **Dr. Erwin von Esmarch,**
Prof. der Hygiene an der Univers. in Königsberg i. Pr. — Privatdoc. der Hygiene an der Univers. in Berlin.

I. Jahrgang. Berlin, 1. Januar 1891. No. 1.

Die **„hygienische Rundschau"** soll eine möglichst vollständige Uebersicht über alle in die Interessensphäre der Gesundheitspflege fallenden Veröffentlichungen des In- und Auslandes bringen und sowohl den Standpunkt des Arztes, wie auch den des Technikers und des Verwaltungsbeamten berücksichtigen. Die hygienische Rundschau erscheint vom 1. Januar 1891 ab zweimal monatlich in Heften von ca. 3 Bogen. Der Abonnementspreis beträgt halbjährlich 10 Mark.

Bestellungen werden von allen Buchhandlungen und Postanstalten entgegengenommen. [23]

C. F. Winter'sche Verlagshandlung in Leipzig.

Soeben erschien in unserem Verlage:

Lehrbuch
der
Organischen Chemie
von
Emil Erlenmeyer.

Neunte Lieferung.

(Erster Theil. III. Band. Lieferung 1.)

Herausgegeben von

Prof. Dr. O. Hecht in Würzburg.

gr. 8. geh. Ladenpreis 6 ℳ. [21]

[4] **Einwickelpapiere,**
eleg. Farben, 5 Ko. frei ℳ 5.
Oberwesel a. Rh. **Fr. Reusch.**
Rhein- und Moselweine,
eigenes Wachstum.

Extr. Filicis Ph. G. II.
Frisch bereitet.
Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a/Harz. [5]

von PONCET Glashütten-Werke
BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.
Fabrik und Lager
sämmtlicher Gefäße u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.
Atelier für Emaille-Schriftmalerei
auf Glas- und Porzellangefäße. [1]
Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.
Preisverzeichnisse gratis und franko.

Warmbrunn, Quilitz & Co.

40. Rosenthalerstrasse 40.

BERLIN, C. [2]

Niederlage ihrer Glashüttenwerke und Dampfschleifereien.

Fabrik und Lager von Apparaten, Gefässen und Geräthen für Chemie, Physik, Pharmacie, Sanitätswesen etc.

Schriftmalerei und Emaillir-Anstalt. Mechanische Werkstätten.

Archiv für Pharmacie

(Archiv des Apotheker-Vereins im nördl. Deutschland)

Bd. 1—67 inclus. der ganzen Folge billig zu kaufen gesucht. Offerten unter **Ph. 12** a. d. Centralbureau des Deutschen Apotheker-Vereins. [12]

In **Ferd. Dümmler's Verlagsbuchhandlung** in Berlin SW. 12 erschien soeben

Untersuchungen
über das

Ranzigwerden der Fette.

Ausgeführt unter Leitung des Hrn. Prof. Dr. **Gaffky** im Hygienischen Institut der Universität Giefsen.

Von **Dr. Ed. Ritsert.**

48 Seiten. Preis 1.— Mark.

GUSTAV FOCK, Antiquariat,
Leipzig, Neumarkt 40, 38[1] und 171.
empfiehlt sein reichhaltiges Lager

chemischer Literatur,

über das ein Catalog (Verz. 33) erschienen ist, welcher gratis und franco zu Diensten steht.

Magnesit-Mehl $^0/_0$ K. 3 Mk. ab Schlesien, ab Stettin $4^1/_2$ Mk., Metall- u. Silberputz u. Schleifmehl $^0/_0$ K. 10—12 Mk. u. Tripel a. Art off. Bruck's Magnesit-Gruben-Comtoir, Berlin S.O. [22]

Verlag von **Gustav Fischer, Jena.**

Soeben erschien:

Dr. Hans Molisch,
Professor der Botanik an der technischen Hochschule in Graz.

Grundriss einer Histochemie

der
pflanzlichen Genussmittel.
Mit 15 Abbildungen. Preis 2 Mk.

Bach & Riedel,

BERLIN S., Alexandrinenstr. 57.

Emailleschmelzerei u. Schriftmalerei.

FABRIK und LAGER

pharmaceut., chemischer, physikalischer Apparate, Geräthschaften u. Gefässe.

Vollständige Einrichtungen für Apotheken u. Laboratorien.

Ergänzung einzelner Standgefässe nach Muster. [3a]

Medicinglas in sauberer Arbeit.

Reelle Bedienung. — Solide Preise.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

New York Botanical Garden Library
3 5185 00274 5642